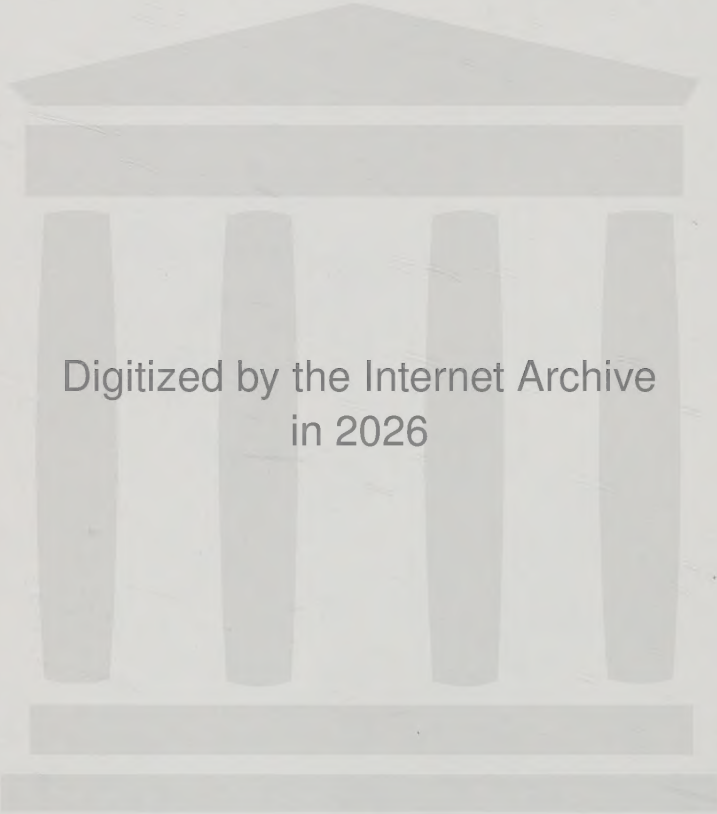


Untersuchungen über das
H.C.BROWN'sche Hydroborierungsagens
 $\text{NaBH}_4/\text{AlCl}_3/\text{Diglym}$

Georg Schmidt-Sudhoff

1973



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553809_0013

Untersuchungen über das
H.C.BROWN'sche Hydroborierungsagens

$\text{NaBH}_4/\text{AlCl}_3/\text{Diglym}$

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt
von
Georg Schmidt-Sudhoff
aus
Castrop-Rauxel

1973



Berichterstatter: 1. Prof.Dr.H.Nöth
2. Prof.Dr.W.Beck

Tag der mündlichen Prüfung: 2.7.1973

DISSERTATIONS- UND FOTODRUCK FRANK oHG
8 München 2, Gabelsbergerstraße 15, Tel. 2 8 0 9 0 9 0

M E I N E M F R E U N D

B E R N D L Ü K E

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1970 bis November 1972 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. Heinrich Nöth

durchgeführt. Meinem hochverehrten Lehrer sei für die Anregung zu dieser Arbeit, für sein großes Interesse an ihrem Fortgang, sowie für seine zahlreichen praktischen und theoretischen Beiträge, die sehr zu ihrem Gelingen beigetragen haben, herzlich gedankt!

Herrn Herbert Gebel sei an dieser Stelle für seine Mithilfe bei vielen präparativen Arbeiten gedankt.

INHALTSÜBERSICHT

	Seite
A. Einleitung und Aufgabenstellung.....	1
I. Einleitung.....	1
II. Aufgabenstellung.....	6
B. Ergebnisse.....	8
I. Untersuchungen im System $\text{NaBH}_4/\text{AlCl}_3/\text{Diglym}$	8
1. Leitfähigkeitstitation von AlCl_3 mit NaBH_4 in Diglym.....	8
2. ^{11}B -KMR-spektrographische Untersuchungen im System $\text{AlCl}_3/3\text{NaBH}_4$ in Diglym.....	10
3. Komplexbildungskonstante von $\text{M}[\text{Cl}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]$ in Diglym.....	13
4. Temperaturabhängiges Verhalten des Brown'schen Hydroborierungsreagens.....	19
5. Zeitabhängiges Verhalten des Brown'schen Hydroborierungsreagens.....	21
6. Versuche zur Isolierung definierter Verbin- dungen aus dem Brown'schen Hydroborierungs- reagens.....	26
7. Zusammenfassung.....	29
II. Darstellung und Eigenschaften von Chloroborano- alanen und Chloroboranoalanaten.....	32
1. Verbindungen des Typs $\text{AlCl}_m\text{H}_n(\text{BH}_4)_p$	32
1.1. $\text{AlCl}_3 \cdot 1\text{Diglym}$ und $\text{AlCl}_3 \cdot 1\text{Monoglym}$	32
1.2. AlH_3 -Lösung in Diglym.....	33
1.3. AlCl_2H als Diglymaddukt.....	33
1.4. AlClH_2 als Diglymaddukt.....	34
1.5. $\text{AlCl}_2(\text{BH}_4)$ und $\text{AlCl}(\text{BH}_4)_2$ als Diglymaddukte..	35
1.6. Umsetzung von AlCl_3 mit $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ sowie von AlCl_3 mit B_2H_6	36
1.7. $\text{AlClH}(\text{BH}_4)$ als Diglymaddukt.....	37
1.8. $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ als Diglymaddukt.....	38
2. Die Boranatokomplexe $\text{Na}[\text{Cl}_m\text{H}_n\text{Al}(\text{BH}_4)_p]$ und $\text{Nbut}_4[\text{Cl}_m\text{H}_n\text{Al}(\text{BH}_4)_p]$	39
2.1. Leitfähigkeitstitation von $\text{AlCl}_3, \text{AlCl}_2\text{H},$ $\text{AlClH}_2, \text{AlH}_3$ mit NaBH_4 in Diglym.....	40

2.2.	$\text{Na}[\text{Cl}_{4-n}\text{AlH}_n]$ in Diglymlösung.....	42
2.3.	$\text{Na}[\text{Cl}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]$ und $\text{Nbut}_4[\text{Cl}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]$	43
2.4.	$\text{Na}[\text{Cl}_2\text{HAl}(\text{BH}_4)]$ und $\text{Nbut}_4[\text{Cl}_2\text{HAl}(\text{BH}_4)]$	46
2.5.	$\text{Na}[\text{ClH}_2\text{Al}(\text{BH}_4)]$ und $\text{Nbut}_4[\text{ClH}_2\text{Al}(\text{BH}_4)]$	47
2.6.	$\text{Na}[\text{H}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]$ und $\text{Nbut}_4[\text{H}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]$	49
2.7.	$\text{Na}[\text{Cl}_2\text{Al}(\text{BH}_4)_2]$ und $\text{Nbut}_4[\text{Cl}_2\text{Al}(\text{BH}_4)_2]$	50
2.8.	$\text{Na}[\text{ClHAl}(\text{BH}_4)_2]$ und $\text{Nbut}_4[\text{ClHAl}(\text{BH}_4)_2]$	51
2.9.	$\text{Na}[\text{H}_2\text{Al}(\text{BH}_4)_2]$ und $\text{Nbut}_4[\text{H}_2\text{Al}(\text{BH}_4)_2]$	52
2.10.	$\text{Na}[\text{ClAl}(\text{BH}_4)_3]$ und $\text{Nbut}_4[\text{ClAl}(\text{BH}_4)_3]$	52
2.11.	$\text{Na}[\text{HAl}(\text{BH}_4)_3]$ und $\text{Nbut}_4[\text{HAl}(\text{BH}_4)_3]$	53
2.12.	$\text{M}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$, $\text{M} = \text{Li, Na, Nbut}_4$	53
2.13.	NaB_2H_7 und $\text{Nbut}_4\text{B}_2\text{H}_7$	54
2.14.	B_2H_6 -Lösungen in verschiedenen Äthern.....	56
3.	Spektraldaten der Chloroborاناتoalane und -alanate.....	58
4.	Säure-Base-Reaktionen der Chloroborاناتoalane mit Boranat in Diglym.....	79
5.	Zur Frage der Existenz von Aluminium- diboraten.....	83
6.	Zur Bildung von Triborانات aus Diborانات in Gegenwart von AlCl_3	90
III.	Umwandlungsschema von NaBH_4 in NaB_3H_8 in Diglym.....	99
IV.	Verallgemeinerung vom System $\text{AlCl}_3/\text{NaBH}_4/\text{Diglym}$ auf $\text{M}(\text{M}'\text{H}_4)/\text{M}''\text{Cl}_3/\text{Lösungsmittel}$	103
1.	Lösungsmittelabhängigkeit des Systems $\text{AlCl}_3/\text{NaBH}_4$	103
2.	Kationenabhängigkeit im System $\text{MCl}_3/\text{NaBH}_4/\text{Diglym}$	106
3.	Kationenabhängigkeit im System $\text{MBH}_4/\text{AlCl}_3/\text{Diglym}$	108
4.	Kationenabhängigkeit im System $\text{NaMH}_4/\text{AlCl}_3/\text{Diglym}$	108
V.	Reaktion von NaCl mit $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ in Diglym.....	111
VI.	Zur Hydroborierung mit dem H.C.Brown'schen Reagens.....	112
1.	Diborانات als Hydroborierungssagens.....	112
2.	Reaktionsgeschwindigkeit der Hydroborierung...	119

3. Gesamtablauf der Hydroborierung (Kreisprozess).....	121
4. Existenz und Hydroborierungsaktivität von $R_3B \cdot BH_4^-$	125
5. Hydroborierung mit $AlCl_3/NaBH_4$ -analogen Mischungen.....	128
C. Beschreibung der Versuche.....	129
I. Apparative Hilfsmittel.....	129
II. Analysenmethoden.....	130
III. Ausgangsverbindungen.....	131
IV. ^{11}B -KMR-Daten einiger Verbindungen.....	135
V. Die Verbindungen $AlCl_mH_n(BH_4)_p$	136
VERSUCH 1: Darstellung des Mono- und Diglym- $AlCl_3$ -Adduktes.....	136
VERSUCH 2: Darstellung von $AlCl_2H \cdot O\ddot{A}t_2$ in Benzol.....	137
VERSUCH 3: Darstellung des $AlCl_2H$ -Diglym- Adduktes.....	138
VERSUCH 4: Darstellung von $AlClH_2 \cdot O\ddot{A}t_2$ aus $LiAlH_4$ und $AlCl_3$	139
VERSUCH 5: Darstellung einer Lösung von AlH_3 in Diglym.....	141
VERSUCH 6: Darstellung einer Lösung von $AlClH_2$ in $O\ddot{A}t_2$	142
VERSUCH 7: Darstellung von $AlClH_2$ in Diglym.....	143
VERSUCH 8: Darstellung von $AlCl_2(BH_4)$ in Diglym.....	144
VERSUCH 9: Umsetzung von $AlCl_3$ mit $Al(BH_4)_3$ (2:1).....	145
VERSUCH 10: Darstellung von $AlClH(BH_4)$ in Diglym.....	145
VERSUCH 11: Darstellung von $AlH_2(BH_4)$ und $AlH(BH_4)_2$ in Diglym.....	146
VERSUCH 12: Darstellung von $AlCl(BH_4)_2$ in Diglym.....	148
VERSUCH 13: Darstellung von $Al(BH_4)_3$ in Diglym aus AlH_3	149
VERSUCH 14: Darstellung von $Al(BH_4)_3$ in DG aus $Al(BH_4)_3$ in $O\ddot{A}t_2$	150

VERSUCH 15: Umsetzung von $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{OÄt}_2$ mit Monoglym.....	151
VERSUCH 16: ^{11}B -KMR-Spektren von Diboranlös- ungen in Äthern.....	151
VERSUCH 17: Umsetzung von AlCl_3 mit B_2H_6 in Diglym.....	152
VERSUCH 18: Umsetzung von AlH_3 mit Bbut_3 (1:3)...	152
VI. Die Verbindungen $\text{M}[\text{Cl}_m\text{H}_n\text{Al}(\text{BH}_4)_p]$	153
VERSUCH 19: Darstellung eines NaAlH_4 -DG- Adduktes.....	153
VERSUCH 20: Darstellung eines NaAlCl_4 -DG- Adduktes.....	153
VERSUCH 21: Darstellung von $\text{Nbut}_4\text{AlH}_4$	154
VERSUCH 22: Umsetzung von AlCl_3 mit NaBH_4 in DG (1:1).....	154
VERSUCH 23: Umsetzung von AlCl_3 mit NaBH_4 in Benzol (1:1).....	155
VERSUCH 24: Versuch zur Isolierung definierter Verbindungen aus der Mischung AlCl_3 und NaBH_4 in DG (1:3).....	157
VERSUCH 25: Zeitabhängige ^{11}B -KMR-Untersuchung am System $1\text{AlCl}_3/3\text{NaBH}_4/\text{DG}$	158
VERSUCH 26: Temperaturabhängige ^{11}B -KMR-Unter- suchung am System $1\text{AlCl}_3/3\text{NaBH}_4/\text{DG}$...	159
VERSUCH 27: Konzentrationsabhängige ^{11}B -KMR-Un- tersuchung am System $1\text{AlCl}_3/3\text{NaBH}_4/\text{DG}$	159
VERSUCH 28: Leitfähigkeitstiteration von AlCl_3 mit NaBH_4 in DG.....	161
VERSUCH 29: Darstellung von $\text{Nbut}_4[\text{Cl}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]$	162
VERSUCH 30: ^{11}B -KMR-Untersuchung von Gemischen aus $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ und NaCl in OÄt_2 und DG.	163
VERSUCH 31: Darstellung von $\text{Na}[\text{Cl}_2\text{HAl}(\text{BH}_4)]$ in DG.....	164
VERSUCH 32: Leitfähigkeitstiteration von AlCl_2H mit NaBH_4 in DG.....	165
VERSUCH 33: Darstellung von $\text{Na}[\text{Cl}_2\text{HAl}(\text{BH}_4)]$ in OÄt_2	166

VERSUCH 34: Umsetzung von $\text{Na}[\text{Cl}_2\text{HA}(\text{BH}_4)]$ mit NaBH_4 in DG.....	166
VERSUCH 35: Darstellung von $\text{Nbut}_4[\text{Cl}_2\text{HA}(\text{BH}_4)]$...	167
VERSUCH 36: Darstellung von $\text{Na}[\text{ClH}_2\text{A}(\text{BH}_4)]$ in DG.....	168
VERSUCH 37: Leitfähigkeitstiteration von AlClH_2 mit NaBH_4 in DG.....	169
VERSUCH 38: Darstellung von $\text{Nbut}_4[\text{ClH}_2\text{Al}(\text{BH}_4)]$...	170
VERSUCH 39: Darstellung von $\text{Na}[\text{H}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]$ in DG..	171
VERSUCH 40: Umsetzung von NaBH_4 mit AlH_3 in DG...	172
VERSUCH 41: Leitfähigkeitstiteration von AlH_3 mit NaBH_4 in DG.....	172
VERSUCH 42: Darstellung von $\text{Nbut}_4[\text{H}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]$	173
VERSUCH 43: Darstellung von $\text{Na}[\text{Cl}_2\text{Al}(\text{BH}_4)_2]$ in DG.....	174
VERSUCH 44: Darstellung von $\text{Nbut}_4[\text{Cl}_2\text{Al}(\text{BH}_4)_2]$...	175
VERSUCH 45: Darstellung von $\text{Na}[\text{HClAl}(\text{BH}_4)_2]$ in DG.....	176
VERSUCH 46: Darstellung von $\text{Nbut}_4[\text{ClHA}(\text{BH}_4)_2]$...	177
VERSUCH 47: Darstellung von $\text{Na}[\text{H}_2\text{Al}(\text{BH}_4)_2]$ in DG.	178
VERSUCH 48: Darstellung von $\text{Nbut}_4[\text{H}_2\text{Al}(\text{BH}_4)_2]$	178
VERSUCH 49: Darstellung von $\text{Na}[\text{ClAl}(\text{BH}_4)_3]$ in DG.	179
VERSUCH 50: Darstellung von $\text{Nbut}_4[\text{ClAl}(\text{BH}_4)_3]$	180
VERSUCH 51: Darstellung von $\text{Na}[\text{HA}(\text{BH}_4)_3]$ in DG..	181
VERSUCH 52: Darstellung von $\text{Nbut}_4[\text{HA}(\text{BH}_4)_3]$	181
VERSUCH 53: Darstellung von $\text{Na}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$ in DG...	182
VERSUCH 54: Darstellung von $\text{Nbut}_4[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$	183
VERSUCH 55: Darstellung von $\text{Li}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$ in DG...	184
VII. B_2H_7^- -Salze und analoge Verbindungen.....	184
VERSUCH 56: Darstellung von NaB_2H_7 in DG (in THF s. Versuch 80).....	184
VERSUCH 57: Darstellung von $\text{Nbut}_4\text{B}_2\text{H}_7$	186
VERSUCH 58: Umsetzung von NaBH_4 mit Bbut_3 in DG..	187
VERSUCH 59: Darstellung von $\text{Na}[\text{HBbut}_3]$ in DG.....	188
VERSUCH 60: Umsetzung von $\text{Na}[\text{HBbut}_3]$ mit Diboran in DG.....	189
VERSUCH 61: Umsetzung von Nbut_4BH_4 mit Bbut_3 in Benzol.....	189

VERSUCH 62: Leitfähigkeitstiteration von NaBH_4 mit Bbut_3 in DG.....	190
VERSUCH 63: Umsetzung von LiBH_4 mit Bbut_3 in DG..	191
VERSUCH 64: Umsetzung von NaBH_4 mit $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ in DG.....	191
VIII. Zur Existenz der $\text{Al}(\text{B}_2\text{H}_7)$ -Gruppierung in DG.....	192
VERSUCH 65: Umsetzung von $\text{AlCl}_{3-n}(\text{BH}_4)_n$ mit B_2H_6 in DG ($n=1,2,3$).....	192
VERSUCH 66: Umsetzung von AlCl_3 mit NaB_2H_7 in DG.	192
VERSUCH 67: Leitfähigkeitstiteration von NaB_2H_7 mit AlCl_3 in DG.....	193
VERSUCH 68: Umsetzung von NaBH_4 und AlCl_3 (1:1) in DG mit B_2H_6	194
VERSUCH 69: Umsetzung von NaBH_4 und AlCl_3 (1:1) in DG mit NaB_2H_7	194
VERSUCH 70: Umsetzung von $\text{Nbut}_4\text{B}_2\text{H}_7$ mit AlCl_3 in Benzol.....	195
VERSUCH 71: Umsetzung von AlCl_2H mit NaB_2H_7 in DG (1:1).....	195
VERSUCH 72: Umsetzung von NaBH_4 mit AlCl_2H und B_2H_6 in DG.....	195
VERSUCH 73: Umsetzung von Nbut_4BH_4 mit AlCl_2H und B_2H_6	196
VERSUCH 74: Umsetzung von AlCl_2H mit B_2H_6 und NaBH_4 in DG.....	196
VERSUCH 75: Umsetzung von AlH_2Cl mit NaB_2H_7 in DG.....	196
IX. Versuche zur Darstellung von Triboranat.....	197
VERSUCH 76: Umsetzung von AlCl_3 mit NaBH_4 und überschüssigem Diboran.....	197
VERSUCH 77: Umsetzung von AlCl_3 mit NaBH_4 (2:1) und überschüssigem B_2H_6 in DG.....	198
VERSUCH 78: Umsetzung von AlCl_3 mit NaBH_4 in DG (2:3).....	198
VERSUCH 79: Reaktion von NaB_2H_7 mit AlCl_3 in DG..	198
VERSUCH 80: Reaktion von NaBH_4 (bzw. Nbut_4BH_4) mit BH_3 in THF.....	202

	Seite
X. Versuche zur Hydroborierung von 1-Hexen.....	203
VERSUCH 81: Hydroborierungsaktivität verschie- dener Verbindungen.....	203
VERSUCH 82: Hydroborierung von 1-Hexen mit dem Brown'schen Hydroborierungsagens.....	204
VERSUCH 83: Hydroborierung von 1-Hexen mit $\text{NaBH}_4/\text{AlCl}_3$ (1:1).....	206
VERSUCH 84: Umsetzung von 1-Hexen mit AlCl_3 und NaBH_4 (3:1:3).....	206
VERSUCH 85: Umsetzung einer gealterten Lösung von AlCl_3 und NaBH_4 (1:3) mit über- schüssigem 1-Hexen.....	207
VERSUCH 86: Reaktion von NaB_2H_7 in DG mit 1-Hexen.....	207
VERSUCH 87: Umsetzung einer 1:1-Mischung aus AlCl_3 und NaB_2H_7 in DG mit Hexen.....	208
VERSUCH 88: 1. Umsetzung von NaAlH_4 mit HCl in DG 2. Hydroborierungsaktivität der Lö- sungen nach 1. in Gegenwart von NaBH_4	208
VERSUCH 89: Hydroborierung von 1-Hexen mit $\text{Na}[\text{Cl}_2\text{HAL}(\text{BH}_4)]$	212
VERSUCH 90: Hydroborierung von 1-Hexen mit $\text{AlCl}_3/\text{NaBH}_4$ (1:3) in verschiedenen Lösungsmitteln.....	212
VERSUCH 91: Hydroborierung mit $\text{AlCl}_3/\text{MBH}_4$ (M=Li;Na;Nbut ₄) in DG.....	213
VERSUCH 92: Hydroborierung mit $\text{MCl}_3/\text{NaBH}_4$ (M=B;Al;Ga) in DG.....	214
VERSUCH 93: Umsetzung von NaHBbut_3 mit Hexen.....	214
VERSUCH 94: Umsetzung von $\text{NaBH}_4/\text{Bbut}_3$ mit Hexen.....	214
D. Zusammenfassung.....	215
E. Schlußwort.....	
F. Literaturübersicht.....	

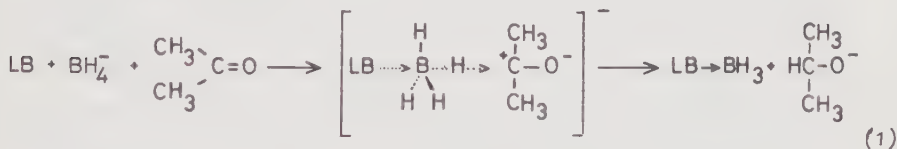
VERZEICHNIS DER VERWENDETEN ABKÜRZUNGEN

DG	= Diäthylenglykoldimethyläther (Diglym)
MG	= Äthylenglykoldimethyläther (Monoglym)
THF	= Tetrahydrofuran
Ät	= $-C_2H_5$ (Äthylgruppe)
OR ₂	= Äther, allgemein
HOR	= Alkohol, allgemein
R	= organischer Rest (Alkylgruppe)
M	= Metall
X	= Halogen
Nbut ₄	= Tetra-n-butylammonium
KMR	= Kernmagnetische Resonanz
$\delta^{11}B$	= ^{11}B -chemische Verschiebung
$\delta^{27}Al$	= ^{27}Al -chemische Verschiebung
J	= Kopplungskonstante
IR	= Infrarot
sst.	= sehr stark
st.	= stark
m.	= mittel
sch.	= schwach
ber.	= berechnet
gef.	= gefunden

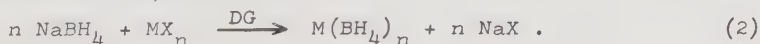
A. EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG

AI. EINLEITUNG

Im Jahre 1954 wiesen J.Kollonitsch, P.Fuchs und V.Gabor³⁾ erstmalig auf die verstärkte Reduktionswirkung von Natriumboratanat gegenüber Estern in Gegenwart von Lithium- und Magnesiumhalogeniden hin. Kurz darauf berichteten H.C.Brown, E.J.Mead und B.C.Subba Rao über die besondere Eignung von Diäthylenglykoldimethyläther (abgekürzt: Diglym oder DG) als Lösungsmittel für solche Reduktionen⁴⁾. Bei der Umsetzung von Aceton z.B.mit einer NaBH_4 -Lösung in Diglym wirkte aber nicht nur Lithiumhalogenid, sondern auch Trimethylamin stark beschleunigend. In Alkoholen, die allerdings Boranate langsam angreifen, erfolgte ebenfalls eine schnellere Reduktion. Da die Reaktion sowohl für Aceton wie für NaBH_4 erster Ordnung ist, nahmen die Autoren⁴⁾ folgenden Reaktionsmechanismus an (LB = Lewisbase: Trimethylamin oder Alkohol) :



Diglym als Lewisbase und Nukleophil scheint danach in viel geringerem Maße in der Lage zu sein, das kompakte Boranatanion erfolgreich anzugreifen. Über den beschleunigenden Effekt der Lithium- und Magnesiumhalogenide herrschte Unklarheit. Brown und Mitarbeiter teilten aber in einer weiteren Arbeit mit⁵⁾, daß die Reduktionswirkung von NaBH_4 durch starke Lewis Säuren wie AlCl_3 , GaCl_3 und TiCl_4 noch wesentlich gesteigert werden kann. Die Skala solcher Lewis Säuren wurde durch viele andere Metallhalogenide erweitert¹⁴⁾. Es soll nach B.C.Subba Rao und G.P.Thakar¹⁴⁾ in Diglym dabei folgende allgemein formulierte Reaktion ablaufen, vorausgesetzt, daß das Metallhalogenid MX_n nicht durch NaBH_4 reduziert wird :



1959 berichteten H.C.Brown und B.C.Subba Rao erstmalig über die hervorragende Eignung einer Lösung von AlCl_3 und NaBH_4 in

Diglym (DG) als Hydroborierungsmittel¹⁾. NaBH_4 in Diglym greift in Abwesenheit von AlCl_3 Mehrfachbindungen nicht an²⁾.

Unter Hydroborierung versteht man bekanntlich die Addition einer B-H-Gruppierung von Boranderivaten X_2BH an eine olefinische Doppelbindung nach folgendem Schema :



Die Hydroborierung hat besonders in der organischen und metallorganischen Chemie außerordentlich große Bedeutung erlangt (Literaturzitate 1,6-13,82-92). Sie gelingt mit der von uns als "Brown'sches Hydroborierungsagens" bezeichneten Mischung aus 1Mol AlCl_3 mit 3Mol NaBH_4 in Diglym besonders elegant und führt bei sterisch wenig gehinderten Olefinen schon bei Raumtemperatur in guten Ausbeuten und kurzen Reaktionszeiten zu Bortrialkylen¹⁾:



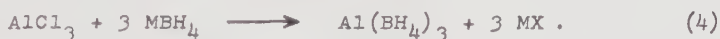
Der Vorteil dieses Verfahrens zur Darstellung von Bortrialkylen liegt im Vermeiden der gefährlichen Handhabung von Diboran, sowie in der bequemen Isolierung von BR_3 aus dem Reaktionsgemisch durch fraktionierte Destillation. Das Brown'sche Hydroborierungsagens, welches in Abwesenheit von Olefin einige Tage als klare Lösung beständig ist, trübt sich bei fortschreitender Reaktion (3) unter positiver Wärmetönung zunehmend ein. Nach Ablauf der Reaktion liegt das gebildete BR_3 in einer chloridfreien flüssigen Phase neben polymerem Aluminiumwasserstoff und Natriumchlorid im Niederschlag vor. AlH_3 reagiert erst bei erhöhter Temperatur mit Olefinen¹⁾²¹⁾³⁷⁾; diese "Hydroaluminierungsreaktionen" bleiben hier unberücksichtigt.

Mit Sicherheit kann angenommen werden, daß bei der Reaktion (3) eine aktive Spezies entsteht, die im Gegensatz zu NaBH_4 leicht BH_3 freisetzt, welches anschließend auf das Olefin übertragen wird.

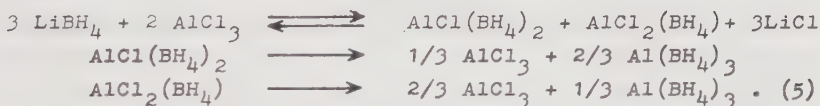
Schon 1958 wurde behauptet, daß Lewissäuren wie Li^+ oder noch stärker AlCl_3 einen deformierenden und damit destabilisieren-

den Einfluß auf das Boranatanion ausüben¹⁵⁾. Das würde die eingangs erwähnten Befunde bestätigen, wonach Lithiumhalogenid die Reduktionswirkung von Natriumborarat erhöht. Das Halogenidion X^- hätte dabei lediglich einen indirekten Einfluß auf die Reduktionsaktivität, da es über die Löslichkeit des Lithiumhalogenids in dem betreffenden Äther entscheidet.

Die Reaktion von $AlCl_3$ mit MBH_4 ($M = Li; Na; K$) in Abwesenheit von Lösungsmitteln ist schon lange bekannt. Es bildet sich fast quantitativ $Al(BH_4)_3$ ¹⁶⁾²³⁾ nach



Die Geschwindigkeit dieser Reaktion nimmt deutlich von $LiBH_4$ zum KBH_4 ab; parallel dazu verläuft eine Dampfdruckabnahme von $Al(BH_4)_3$ über dem Reaktionsgemisch*. Als Zwischenprodukte bei den Umsetzungen nach (4) vermutete R.T. Sanderson $AlCl_2(BH_4)$ und $AlCl(BH_4)_2$ ²⁰⁾. Aufgrund dessen postulierte N. Davies folgende Teilschritte²¹⁾:

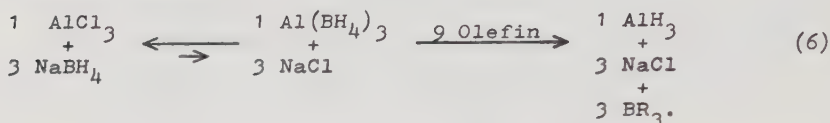


Eine Synproportionierung von $AlCl_3$ und $Al(BH_4)_3$ kann ausgeschlossen werden²²⁾.

Liefe eine solche Reaktion in Diglym ab, so müßte das hierin schwer lösliche MCl mit zunehmender $Al(BH_4)_3$ -Bildung ausfallen. Da das Brown'sche Hydroborierungsagens jedoch eine klare Lösung ist, folgerten Brown und Subba Rao, daß der Einfluß des $AlCl_3$ entweder rein katalytisch sein müßte oder daß als hydroborierungsaktive Spezies $Al(BH_4)_3$ nur in sehr kleinen Gleichgewichtsmengen entstünde und bei Verbrauch durch Hydroborierung nachgebildet würde⁵⁾⁶⁾. Auch die intermediäre B_2H_6 -Bildung bei der Umsetzung mit Polyolefinen wurde von Brown in

* Übrigens läuft eine analoge Reaktion mit Lewissäuren wie $AlBr_3$, $BeCl_2$, $ZrCl_4$, UCl_4 und andern ab; diese Umsetzungen wurden jedoch weniger untersucht (Literaturzitate 16-19).

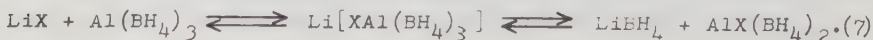
Betracht gezogen⁵⁾⁶⁾. Die Hydroborierung verliefte dann nach folgendem Schema:



Tatsächlich reagieren $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ und B_2H_6 in Abwesenheit oder Anwesenheit von unpolaren Lösungsmitteln nicht, beziehungsweise nur sehr langsam mit Olefinen²¹⁾²⁴⁻²⁹⁾, in Gegenwart von Äthern jedoch sehr schnell; vergleichbar damit ist die Reaktionsgeschwindigkeit von $\text{AlCl}_3/\text{NaBH}_4$ in Diglym¹⁾²⁾⁶⁾⁸⁾.

Ähnlich rasch hydroborieren auch andere Systeme in Äthern, z.B. $\text{NaBH}_4 + \text{BX}_3$ durch Bildung von Boranaddukten oder BH_3 in Tetrahydrofuran⁶⁾. Die Mischung aus AlCl_3 und MBH_4 reagiert sogar in Abwesenheit von polaren Lösungsmitteln (s.u.). Interessant ist außerdem, daß $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ in Äthern mit zunehmender Temperatur langsamer hydroboriert¹⁾. - Einmal scheint ein polares Lösungsmittel als Base, einmal eine Lewisäure die Hydroborierungsreaktion zu beschleunigen! Im System $\text{MBH}_4/\text{BCl}_3$ findet in unpolaren Kohlenwasserstoffen Hydroborierung bei erhöhter Temperatur statt und zwar mit um so größeren Ausbeuten, je kleiner das Kation M^+ ist (also $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$)³⁰⁾. Alle diese Befunde wurden jedoch noch nicht eingehender untersucht.

Ausführlicher befaßte sich N. Davies²¹⁾ mit dem System AlCl_3 und LiBH_4 in Äthern. Er fand, daß bei der Reaktion von in Diglym löslichem $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ mit schwerlöslichem LiCl eine klare Lösung entsteht und wies darin die Existenz eines löslichen Addukts $\text{LiCl} \cdot \text{Al}(\text{BH}_4)_3$ nach. Dieses steht im Gleichgewicht mit den Ausgangskomponenten und mit sich neu bildenden Teilchen. Analoges gilt für LiH und LiBH_4 . Wir haben eigene kinetische Untersuchungen an dem System $\text{LiBH}_4/\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ in verschiedenen Äthern durchgeführt, in denen der Komplex $\text{Li}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$ sich nur bis zu einem gewissen Gleichgewicht bildet³¹⁾, und konnten folgende Gleichgewichte für $\text{X} = \text{BH}_4$ bestätigen:



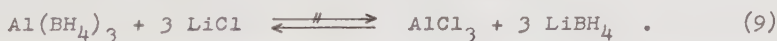
Nach N.Davies²¹⁾ sind keine weiteren Komplexe zu berücksichtigen. Das Gleichgewicht selbst kann durch große Kationen auf die Seite des Komplexes verschoben werden. Diesen Untersuchungen zufolge könnte das im Brown'schen Hydroborierungsagens entstehende $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ mit dem zwangsläufig freiwerdenden NaCl zu löslichem $\text{NaClAl}(\text{BH}_4)_3$ reagieren.

Immer wenn ein Molekül $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ gebildet wird, entstehen jedoch drei NaCl -Teilchen, von denen aber nur eines komplex gebunden werden könnte, es sei denn, es würde die entsprechende Menge Boranat am Aluminium frei, die dann wegen ihres ionischen Charakters für die Hydroborierung verloren ginge. NaBH_4 selbst hydroboriert in Diglym nämlich nicht.

In diesem Zusammenhang sei noch die Reaktion von Chloralalanen mit Lithiumboranat erwähnt, die in Gegenwart von Trimethylamin in jedem Fall zu einer Fällung von Lithiumchlorid führt³³⁾:



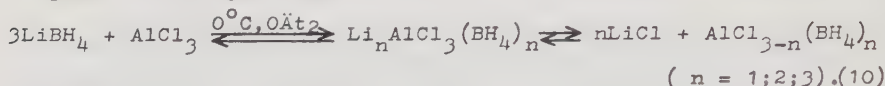
Eine andere Untersuchung am System $\text{LiBH}_4/\text{AlCl}_3$ in Äther wurde 1961 von H.Nöth durchgeführt²²⁾. Da AlCl_3 eine stärkere Lewis-säure als BeCl_2 ist und da bereits im Gemisch von $\text{BeCl}_2/\text{LiBH}_4$ oder sogar $\text{LiCl}/\text{LiBH}_4$ eine Reihe von Komplexen zu beobachten ist, wird angenommen, daß sich bei der Lösungsmittelfreien Reaktion (4) beider Komponenten ein Komplex aus LiCl und $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ bildet, wodurch erstens der deutlich verkleinerte Dampfdruck von $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ in Gegenwart von LiCl und zweitens die Irreversibilität der Reaktion erklärt werden können:



Als ersten Schritt nahm H.Nöth die Bildung eines $\text{LiBH}_4 \cdot \text{Al}_2\text{Cl}_6$ - oder $\text{AlCl}_3 \cdot \text{LiBH}_4$ -Komplexes an. Tatsächlich konnte $\text{AlCl}_3 \cdot \text{LiBH}_4$ in Äther gefaßt werden, allerdings wurden keine analytischen oder spektralen Daten angegeben. Überschüssiges LiBH_4 führt zur Abscheidung von LiCl . Die Lösung wird aber erst dann Chlorid-frei, wenn ein vierfacher Überschuss an Boranat vorliegt (Bildung von $\text{Li}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$). Ähnliche Reaktionen wie für AlCl_3 wurden für AlCl_2H gefunden²²⁾³⁴⁾. H.Nöth³⁴⁾ folgerte aus diesen Ergebnissen, daß im Hydroborierungsagens nach

H.C.Brown ähnliche Verhältnisse vorlägen.

Etwas andere Resultate veröffentlichten 1971 N.N.Mal'tseva, N.S.Kedrova und E.T.Makhova nach Beobachtung der Reaktion von AlCl_3 mit LiBH_4 in Äther und Benzol³⁵⁾. Weil in Äther nur wenig LiCl ausfiel, beschrieben die Autoren das System mit Hilfe folgender Gleichgewichte:



In Benzol stellten sie folgende Umsetzung fest:



Die Bildung von $\text{Li}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$ konnte nicht beobachtet werden.

AII. AUFGABENSTELLUNG

Die vorstehend kurz aufgeführten, bisher veröffentlichten Untersuchungen und Thesen waren nicht ausreichend, um die Natur des Brown'schen Hydroborierungsagens ($\text{AlCl}_3 + 3 \text{NaBH}_4$ in DG) zu deuten. Zwar lassen sie sich für manche Teilreaktionen zur Interpretation heranziehen, da jedoch noch kein Teilsystem, das im Rahmen der $\text{NaBH}_4/\text{AlCl}_3$ -Umsetzung in Diglym infrage kommt, untersucht worden ist, gelangt man über die Stufe von Postulaten nicht hinaus. Hinzu kommt, daß alle älteren Untersuchungen nur auf präparativen Ergebnissen beruhen und nur in wenigen Fällen durch physikalische Messungen gestützt wurden. Daher schien eine sorgfältige Erforschung der Natur des Brown'schen Hydroborierungsagens erforderlich, zumal dadurch auch auf die früheren Untersuchungen neues Licht fallen könnte.

Es galt daher

- 1.) die im Brown'schen Hydroborierungsagens vorliegenden Teilchen nachzuweisen, sie nach Möglichkeit zu isolieren und zu charakterisieren,
- 2.) die in diesem Reagens vorliegenden Gleichgewichte qualitativ und quantitativ zu erfassen,
- 3.) die Verhältnisse in diesem System auch in Gegenwart von Olefin festzustellen, Zwischenprodukte nachzuweisen oder zu isolieren und

4.) den Mechanismus der Hydroborierung im Brown'schen Hydroborierungsreagens aufzudecken.

Schließlich sollte untersucht werden, inwieweit die für das spezifische System $\text{NaBH}_4/\text{AlCl}_3/\text{DG}$ erhaltenen Ergebnisse sich in den Rahmen anderer Systeme $\text{MBH}_4/\text{Lewissäure}/\text{Lösungsmittel}$ einordnen lassen.

B. ERGEBNISSE

BI. UNTERSUCHUNGEN IM SYSTEM $\text{NaBH}_4/\text{AlCl}_3/\text{DIGLYM}$

Die Eigenschaften von $\text{AlCl}_3/\text{NaBH}_4$ -Lösungen in Diglym sind bei vorgegebener Stöchiometrie praktisch unabhängig von der Art der Darstellung (siehe Abschnitt CIII);daher nehmen wir die rasche, kinetisch nicht gehemmte Einstellung eines stationären Zustandes (Gleichgewichts) an. Dieser Zustand wurde mittels verschiedener Methoden untersucht und zwar jeweils mit frisch hergestellten Lösungen in möglichst kurzen Zeiträumen; denn das Vorliegen anderer kinetisch gehemmter, aber thermodynamisch günstigerer Zustände konnte nicht ausgeschlossen werden und war daher bei den folgenden Untersuchungen möglichst zu unterdrücken. Bekanntes Beispiel: Die langsame Ätherspaltung in Gegenwart von Lewissäuren!

BI.1. Leitfähigkeitstitation von AlCl_3 mit NaBH_4 in Diglym

Aus der Leitfähigkeitstitation eines Stoffes A mit einem Stoff B lassen sich in vielen Fällen Anhaltspunkte für die Bildung von Verbindungen A_mB_n gewinnen³⁶⁾. In Abbildung Ia (S.9) ist dargestellt, wie sich die Leitfähigkeit von AlCl_3 in Diglym bei Zusatz von fast gesättigter NaBH_4 -Diglym-Lösung ändert. Beim Molverhältnis $\text{NaBH}_4:\text{AlCl}_3 = 1:1$ liegt ein Leitfähigkeitsmaximum vor. Die Kurve wird flacher, aber die Lage des Extremwertes ändert sich nicht, wenn man die Konzentration von Titrand und Titrator verkleinert. Um abzusichern, daß das Maximum erst durch Mischung der beiden Komponenten entsteht, wurde eine Vergleichstitation durchgeführt (Abb. Ia auf Seite 9), in welcher statt der AlCl_3 -haltigen Lösung reines Diglym vorlag und eine gleich konzentrierte NaBH_4 -Lösung zugetropft wurde. Die Leitfähigkeit von AlCl_3 in Diglym beträgt nur ungefähr 10^{-7}S ; die Konzentrationsabhängigkeit seiner Leitfähigkeit konnte mit den verwendeten Meßgeräten nicht mehr ermittelt werden.

Deutlicher kann man das Leitfähigkeitsmaximum erfassen, wenn man die gemessenen Werte in Abhängigkeit des Molenbruchs von AlCl_3 betrachtet (Abb. Ib, Seite 9). Vertauscht man Titrand und Titrator, so erhält man eine ähnlich aussehende Titrationskurve mit einem Leitfähigkeitsmaximum beim Molverhältnis 1:1.

Die beschriebene Titration zeigt somit an, daß beim Molverhältnis $\text{AlCl}_3:\text{NaBH}_4 = 1:1$ Teilchen mit besonders hoher Leitfähigkeit entstehen. Es könnte sich um ein 1:1-Addukt handeln oder um Reaktionsprodukte, die bei diesem Verhältnis in maximaler Konzentration anfallen. Da die Kurve keine andern Extremwerte aufweist, kann man zunächst auf Reaktionsprodukte in andern Molverhältnissen nicht schließen.

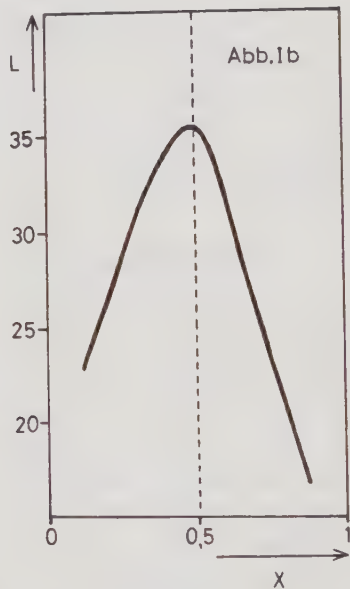
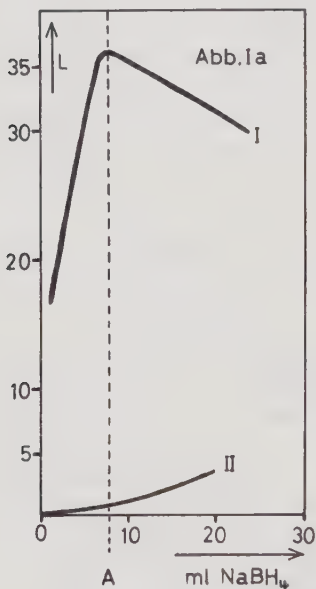
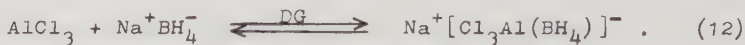


Abb. Ia: Kurve I Leitfähigkeitstiteration von AlCl_3 mit NaBH_4 in DG. Molverhältnis bei A 1:1; Kurve II Titration von reinem DG mit einer NaBH_4 -Lösung gleicher Konzentration. Leitfähigkeitsangaben in $\text{S}/10^{-4}$. Meßdaten siehe Versuch 28.

Abb. Ib: Gleiche Titration wie in Abb. Ia: Leitfähigkeit in Abhängigkeit des Molenbruchs X von AlCl_3 aufgetragen. (Meßwerte in Versuch 28).

Die Titrationskurve legt folgende Reaktion nahe:



Das heißt, AlCl_3 reagiert mit der Base BH_4^- zum Trichloro-borato-alanat. Die hohe Leitfähigkeit zeigt, daß $\text{Na}[\text{Cl}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]$

stärker als NaBH_4 in Diglym dissoziiert ist. Über die Lage des Gleichgewichtes erlaubt die Leitfähigkeitstitrationsmessung zunächst keine Aussage. Kationische und anionische Spezies, die durch "Disproportionierung" des AlCl_3 gebildet werden könnten und die in der Literatur tatsächlich beschrieben wurden⁵⁸⁾⁶⁰⁾, ließen sich in Diglym trotz guter Löslichkeit von AlCl_3 wegen seiner sehr geringen Leitfähigkeit ausschließen:



BI.2. ¹¹B-KMR-spektrographische Untersuchungen im System $\text{AlCl}_3/3\text{NaBH}_4$ in Diglym

Von einer Lösung des Brown'schen Hydroborierungsagens erhält man weitgehend unabhängig von der Konzentration folgendes Spektrum:

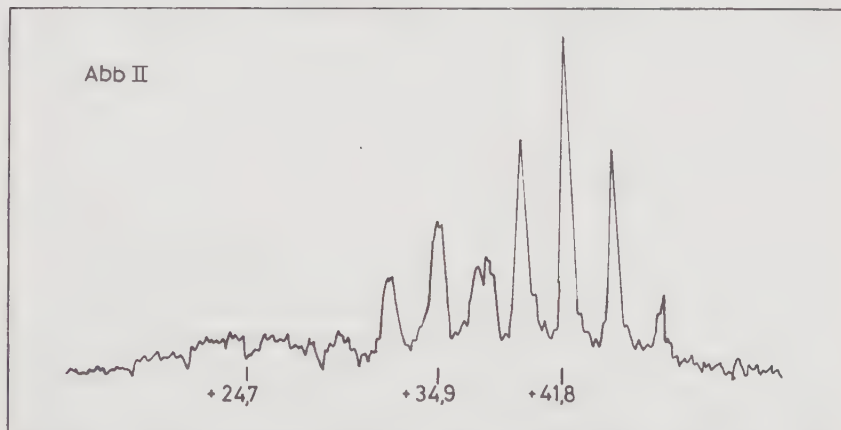


Abb.II: ¹¹B-KMR-Spektrum einer Lösung von 1AlCl_3 u. 3NaBH_4 in DG. Zahlenangaben in ppm; Standard $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Es konnten drei Signalgruppen identifiziert werden (Standard $\text{BF}_3 \cdot \text{Ätherat}$):

- a) ein gut aufgelöstes 1:4:6:4:1-Quintett bei $+41,8$ ppm,
 $J = 81$ Hz, Gesamtflächenanteil 84%;

- b) ein gut aufgelöstes 1:4:6:4:1-Quintett bei +34,9 ppm,
 $J = 85 \text{ Hz}$, Gesamtflächenanteil 14%;
- c) ein schlecht aufgelöstes 1:3:3:1-Quartett bei +24,7 ppm,
 $J = 100 \text{ Hz}$, Gesamtflächenanteil $\approx 2\%$.

Die beiden symmetrischen Quintette weisen eindeutig auf zwei Boranatgruppen hin, die sich in unterschiedlicher chemischer Umgebung befinden. Die Feinstruktur der beiden Signale resultiert aus der B-H-Kopplung mit vier magnetisch äquivalenten Wasserstoffatomen (Kernspin $1/2$), die bekanntlich zu $2 \cdot (\text{Wasserstoffatomzahl}) \cdot (\text{Kernspin}) + 1 = 2 \cdot 4 \cdot 1/2 + 1 = 5$ verschiedenen Energieniveaus führen. Die Häufigkeit der Energieniveaus verhält sich in diesem Fall wie 1:4:6:4:1³⁸⁾. Das symmetrische Quartett wird durch eine BH_3 -Gruppierung erzeugt; denn hier liefert das Gesamtfeld der Wasserstoffatome vier unterschiedliche Energieniveaus der Häufigkeitsverteilung 1:3:3:1.

Die Kopplungskonstanten der beiden Quintette und des Quartetts stimmen größenordnungsmäßig mit denen von tetraedrischen Boranatgruppen und von BH_3 in tetraedrischer Umgebung überein³⁹⁻⁴³⁾. Auffällig ist jedoch die Breite der Quartett-peaks. Beispielsweise erzeugt das BH_3 - THF - Addukt ein gut aufgelöstes Quartett um 0 ppm (Standard $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$). Diese im Vergleich zu BH_3 (-57 ppm⁴³⁾⁴⁴⁾; extrapolierter Wert) hohe chemische Verschiebung läßt auf eine tetraedrische Umgebung des Bors schließen. Gleichzeitig kann ein elektronegativer Ligand wie THF das magnetische Eigenfeld des BH_3 schwächen. Dies wird besonders deutlich, wenn man die chemische Verschiebung +41 ppm von $\text{BH}_3 \cdot \text{H}^-$ ($= \text{BH}_4^-$) zum Vergleich heranzieht. Das Hydrid ist eine weichere und zugleich stärkere Base als THF und vermag die Elektronenhülle um das Bor erheblich mehr zu stärken als der Äther (genauere Betrachtung in Kapitel BII). Das so gestärkte Eigenfeld des Teilchens richtet sich nach dem Prinzip vom Energieminimum gegen das äußere Magnetfeld aus. Daher sind je nach Stärke dieses Eigenfeldes unterschiedliche äußere Energien notwendig, um magnetische Resonanz am bestrahlten Atomkern zu erzeugen. Vergleicht man in unserem Fall das "Addukt" $\text{BH}_3\text{-Z}$ (Z = Base), welches das Quartett bei +24,7 ppm erzeugt,

mit BH_4^- und BH_3 -THF, so ergibt sich folgende Reihenfolge zunehmender Abschirmung:

$(\text{BH}_3 \text{ } -57\text{ppm})$; BH_3 -THF 0 ppm; BH_3 -Z +24,7ppm; BH_3H^- +41ppm .

Z muß ein schwächer abschirmender Ligand als H^- sein, aber ein besserer als THF. Widerspruchsfrei kann man für Z eine Verbindung mit einer Wasserstoffbrücke zum Bor setzen:



M ist in unserm Fall $\text{AlCl}_3, \text{Na}^+$ oder intermediär gebildetes BX_3 (X = Cl oder H). $\text{Na} \text{---} \text{H} \text{---} \text{BH}_3$ scheidet aus, weil dieses Molekül wegen der kleinen Elektronegativität von Natrium als $\text{Na}^+ \text{BH}_4^-$ dissoziiert vorliegt. Da eine $\text{Cl}_3\text{Al} \text{---} \text{H} \text{---} \text{BH}_3^-$ -Brücke wegen der größeren Elektronegativität von Bor sehr unsymmetrisch sein sollte und daher wie im $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ ein Quintett im ^{11}B -KMR-Spektrum zu erwarten ist, muß ein $[\text{X}_3\text{B} \text{---} \text{H} \text{---} \text{BH}_3]^-$ das Quartett verursachen. Der Brückenwasserstoff spaltet das Quartett der BH_3 -Gruppe auf; jeder Quartett-peak sollte daher als Dublett aufgespalten im ^{11}B -Kernresonanzspektrum erscheinen. Wegen zu schwacher Auflösung der Spektren erscheint das Quartett jedoch lediglich verbreitert.

BH_3 als Diglym-Addukt kann wegen der zu hohen chemischen Verschiebung des Quartetts nicht als Ursache für seine Entstehung angenommen werden.

Da bekanntlich BCl_3 mit NaBH_4 in Äthern zunächst zu NaB_2H_7 und erst dann zu Boran reagiert, wollen wir das Quartett auf die Gegenwart von $[\text{H}_3\text{B} \text{---} \text{H} \text{---} \text{BH}_3]^- = \text{B}_2\text{H}_7^-$ im Reaktionsgemisch zurückführen. Das Diboranat-anion enthält im Gegensatz zu B_2H_6 nur eine Wasserstoffbrücke⁴⁵⁾⁵¹⁻⁵³⁾. Daß dieses Anion frei und nicht an die Lewisäure AlCl_3 koordiniert vorliegt, wird in Abschnitt BII.5 gezeigt. Die hier erfolgte Interpretation ist durch die Ergebnisse von D.F.Gaines⁴⁵⁾⁵¹⁾ gestützt, der das System $\text{NaBH}_4/\text{B}_2\text{H}_6$ in Diglym untersuchte und für NaB_2H_7 ein breites Quartett bei $+25,3 \pm 0,3$ ppm (J = 102 ± 2 Hz) im ^{11}B -KMR-Spektrum fand.

Eigenen Messungen zufolge liefert eine Diglym-Lösung von NaBH_4 im ^{11}B -Kernresonanzspektrum ein Quintett bei +41,8 ppm (Kopp-

lungskonstante $J_{BH} = 81 \text{ Hz}$). Daher kann man das im Spektrum der Abb. II, Seite 10, auftretende Quintett bei $+41,8 \text{ ppm}$ nicht abreagiertem NaBH_4 zuordnen. Diese chemische Verschiebung entspricht nahezu der des "freien", solvatisierten BH_4^- ⁴⁷⁾. Kovalent gebundene Boranatgruppen erzeugen im Gegensatz dazu meist Quintette bei tieferem Magnetfeld ²¹⁾. Dies läßt sich durch Symmetrierniedrigung, die mit einer Ladungsdichterniedrigung am Bor einhergeht, erklären. In dem hier untersuchten System bietet sich dafür sowohl BH_3 an, was zu dem bereits besprochenen B_2H_7^- führt, außerdem natürlich noch AlCl_3 oder eine andere Al-Spezies, die sich im Zuge des Reaktionsgeschehens gebildet haben könnte. In dem über mindestens eine Wasserstoffbrücke gebildeten Komplex $[\text{AlCl}_3\text{H}_n\text{BH}_{4-n}]^-$ liegen dann zwar Protonen in unterschiedlicher chemischer Umgebung wie im $[\text{H}_3\text{B}-\text{H}-\text{BH}_3]^-$ vor, dennoch kann man die Bildung eines Quintetts im ^{11}B -KMR-Spektrum dann erwarten, wenn rascher Austausch der Wasserstoffatome ^{48) 49) 50)} wie im $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ ⁴⁶⁾ oder im $[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]^-$ ⁴⁷⁾ auftritt. Präparative Studien (s.u.) belegen, daß das Quintett bei $+34,9 \text{ ppm}$ einem $[\text{Cl}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]^-$ zuzuordnen ist. Somit folgt aus der Leitfähigkeitstiteration und der ^{11}B -KMR-Untersuchung des Systems $\text{AlCl}_3/\text{NaBH}_4$ in Diglym: Zusätzlich zum nicht veränderten NaBH_4 bilden sich bevorzugt $\text{Na}[\text{Cl}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]$ sowie untergeordnet NaB_2H_7 .

BI.3. Komplexbildungskonstante von $\text{M}[\text{Cl}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]$ in Diglym

Die vorstehend beschriebenen Ergebnisse legen eine 1:1-Komplexbildung aus AlCl_3 und NaBH_4 im Brown'schen Hydroborierungsreagens nahe. Es galt nun, die Komplexbildungskonstante zu bestimmen und zu zeigen, daß auch bei Über- oder Unterschuß von AlCl_3 stets nur das 1:1-Addukt gebildet wird, nicht jedoch $[(\text{Cl}_3\text{Al})_m(\text{BH}_4)_n]^{-n}$ -Komplexe (m und n ungleich Null). Wegen der Proportionalität von Signalflächen und Konzentrationen eignet sich die ^{11}B -Kernresonanzspektroskopie hierfür besonders. Wir vernachlässigten dabei die B_2H_7^- -Spezies, da deren Flächenanteil an der Gesamtspektrumsfläche ($\approx 2\%$) gering

war und innerhalb des Fehlers der Gesamtflächenbestimmung lag. Für das zu untersuchende Gleichgewicht



ist die Komplexbildungskonstante für den Fall, daß AlCl_3 und NaBH_4 im Verhältnis 1:1 zusammengebracht wurden:

$$K_B = \frac{[\text{Na Cl}_3\text{AlBH}_4]}{[\text{AlCl}_3]^1 \cdot [\text{NaBH}_4]^1} = \frac{[\text{Na Cl}_3\text{AlBH}_4]}{[\text{NaBH}_4]^2} \quad .$$

Die Boranatgesamtmenge wird durch die Flächensumme der beiden Quintette repräsentiert; sie wird auf die Gesamtborkonzentration normiert. Damit kann man aus dem Flächenverhältnis direkt die Konzentration ablesen und in die Gleichung für K_B einsetzen (siehe Tabelle I, Seite 15 und Versuch 27).

Ähnlich lassen sich die K_B -Werte für Verhältnisse $\neq 1:1$ berechnen, wenn man berücksichtigt, daß die tatsächliche Aluminiumkonzentration sich als Differenz der AlCl_3 -Konzentration vor Komplexbildung c_{0,AlCl_3} und der Komplexkonzentration ausdrücken läßt. c_{0,AlCl_3} ist mit der bei allen Verhältnissen konstanten BH_4^- -Gesamtkonzentration oder der BH_4^- -Konzentration vor der Komplexbildung über die Verhältnisangabe festgelegt.

$$K_B = \frac{[\text{Na}(\text{Cl}_3\text{AlBH}_4)]}{(c_{0,\text{AlCl}_3} - [\text{Na}(\text{Cl}_3\text{AlBH}_4)]) \cdot [\text{NaBH}_4]} \quad .$$

Die Ergebnisse dieser Messungen (Versuch 27) sind in Tabelle I wiedergegeben (Seite 15).

Es folgt:

1.) Die Komplexbildungskonstante ist im untersuchten Verhältnisbereich innerhalb der Fehler der Methode gleich groß. Somit bildet sich nur der Komplex $\text{Na}[\text{Cl}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]$ mit $K_B = 0,88 \text{ l/M}$ (25°C). Entstände ein Komplex höherer Ordnung, so wären die Exponenten der Konzentrationen $\neq 1$ und man erhielte stark differierende K_B -Werte.

2.) Diese Folgerung wird auch dadurch bestätigt, daß der Wert der chemischen Verschiebung für die BH_4^- -Komplexe vom Verhältnis $\text{AlCl}_3:\text{NaBH}_4$ weitgehend unabhängig ist. (Vergleiche

dazu die Meßwerte in Versuch 27) Bei hohem AlCl_3 -Über-

eingesetztes Konzentrat.verhältnis in DG $\text{AlCl}_3 : \text{NaBH}_4$ $c_o, \text{NaBH}_4 = \text{const.} = 0,80$	normierte Quintettflächen $F_K + F_{\text{BH}_4} = 0,80$	Komplexbildungskonstante K_B bei 25°C
0 : 1,00 (Abb.3)	0 + 0,800	-
0,33:1,00 (Abb.3)	0,104+0,696	0,92
0,50:1,00 (Abb.3)	0,144+0,656	0,86
1,00:1,00 (Abb.3)	0,263+0,537	0,91
2,00:1,00	0,404+0,396	0,86
n:1 (n>1) (Abb.3)	0,53 + 0,27 hierbei B_2H_7^- - Signal 25% der Gesamtfläche	-

Tabelle I

Bestimmung der Komplexbildungskonstanten von $\text{Na}[\text{Cl}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]$ nach den Meßdaten aus Versuch 27. F_K = Fläche des Komplexquintetts; c_o, NaBH_4 = eingesetzte NaBH_4 -Konz. (Spektren vergleiche Abb.3 auf Seite 16).

schuß kann man die Signalfläche von B_2H_7^- nicht mehr vernachlässigen, sie wächst dann z.B. auf 25% der Gesamtfläche an (vergl. Tab. I, letzte Zeile und Abb. 3 auf Seite 16) und wird durch Zunahme der Komplexkonzentration gefördert. Die hohe B_2H_7^- -Konzentration resultiert daraus, daß sich unter Beteiligung des Komplexes andere Gleichgewichte in erheblichem Ausmaße einstellen, welche auch die AlCl_3 -Konzentration stark beeinträchtigen müssen und somit das Spektrum für die Bestimmung der Komplexbildungskonstanten K_B nicht mehr geeignet er-

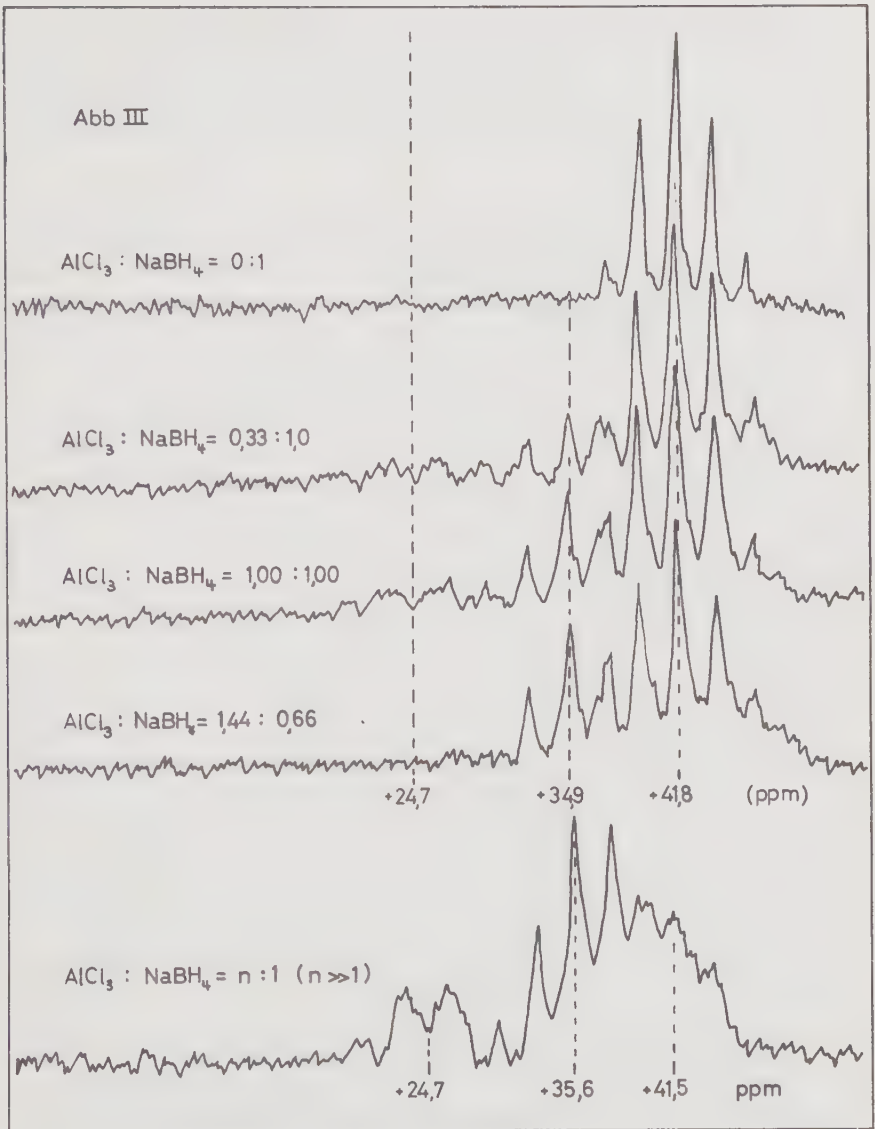


Abb. III: ^{11}B -KMR-Spektren von Gemischen aus AlCl_3 und NaBH_4 in DG. Konzentration der eingesetzten NaBH_4 -DG-Lösung = insgesamt vorhandene Bor-Menge = 0,80 M/l. (Darstellung der Lösungen vergl. Versuch 27).

scheinen lassen. Die Beteiligung des Komplexes an diesen noch zu untersuchenden Gleichgewichten (s.u.) wird deutlich an der leichten Hochfeldverschiebung des Komplexsignals, es kann also kein reiner $\text{Na}[\text{Cl}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]$ -Komplex mehr vorliegen (vergl. Abb. III).

Wächst die B_2H_7^- -Konzentration an, dann verschlechtert sich die Auflösung des BH_4^- -Signals. Dies läßt auf Austauschreaktionen (BH_3 -Austausch oder beschleunigter BH_4^- -Austausch) schließen (siehe Abb. III). Diese Effekte bleiben in den oberen vier Spektren der Abb. III auf Seite 16 verborgen, weil die B_2H_7^- -Menge zu klein ist. (Weitere Erläuterungen s. S. 117).

Nachdem festlag, daß NaBH_4 mit AlCl_3 in Diglym primär zu $\text{Na}[\text{Cl}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]$ abreagiert, wollten wir den Einfluß des Kations auf die Reaktion und das Gleichgewicht kennenlernen. Dazu untersuchten wir unter analogen Bedingungen die Systeme $\text{AlCl}_3/\text{LiBH}_4$ und $\text{AlCl}_3/\text{Nbut}_4\text{BH}_4$ in Diglym. Für $\text{Li}[\text{Cl}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]$ erhielten wir die Komplexbildungskonstante $K_B = 1,33 \text{ l/M}$ (25°C), d.h.: Der Komplex $\text{Li}[\text{Cl}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]$ ist in Diglym stabiler als $\text{Na}[\text{Cl}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]$ (Meßdaten vergl. Versuch 27).

Wegen der zu geringen Löslichkeit von Nbut_4BH_4 in Äthern konnte K_B für $\text{Nbut}_4[\text{Cl}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]$ nicht bestimmt werden. Allerdings geht aus anderen Untersuchungen in Abschnitt BII hervor, daß das bei der Umsetzung von 1 AlCl_3 mit 1 Nbut_4BH_4 anfallende Öl dem ^{11}B -KMR-Spektrum zufolge zum Großteil aus dem 1:1-Komplex besteht. Wäre Nbut_4^+ in Diglym solvatisiert, so sollten diese Salze nicht schwerlöslich sein. Lassen wir den Diglym-Einfluß in diesem Falle wegen des großen, nicht merklich solvatisierten Kations unberücksichtigt, so ergibt sich folgende Komplexstabilitätsreihe in Diglym:



Da bekanntlich kleine Kationen Komplexanionen destabilisieren, folgt aus der höheren Stabilität des $\text{Li}[\text{Cl}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]$ im Vergleich zur Na-Verbindung, daß Li^+ besser als Na^+ solvatisiert ist und ihm somit ein größerer effektiver Ionenradius zukommt. Ähnliche Solvationseffekte sind in vielen Lehrbüchern der anorganischen Chemie beschrieben worden und bestätigen unsere

Ergebnisse*. Die ^{11}B -KMR-Spektren von 1:1-Gemischen aus NaBH_4 und AlCl_3 , LiBH_4 und AlCl_3 in Diglym sowie des $\text{AlCl}_3/\text{Nbut}_4\text{BH}_4$ -Öls in Benzol sind in Abb. IV wiedergegeben.

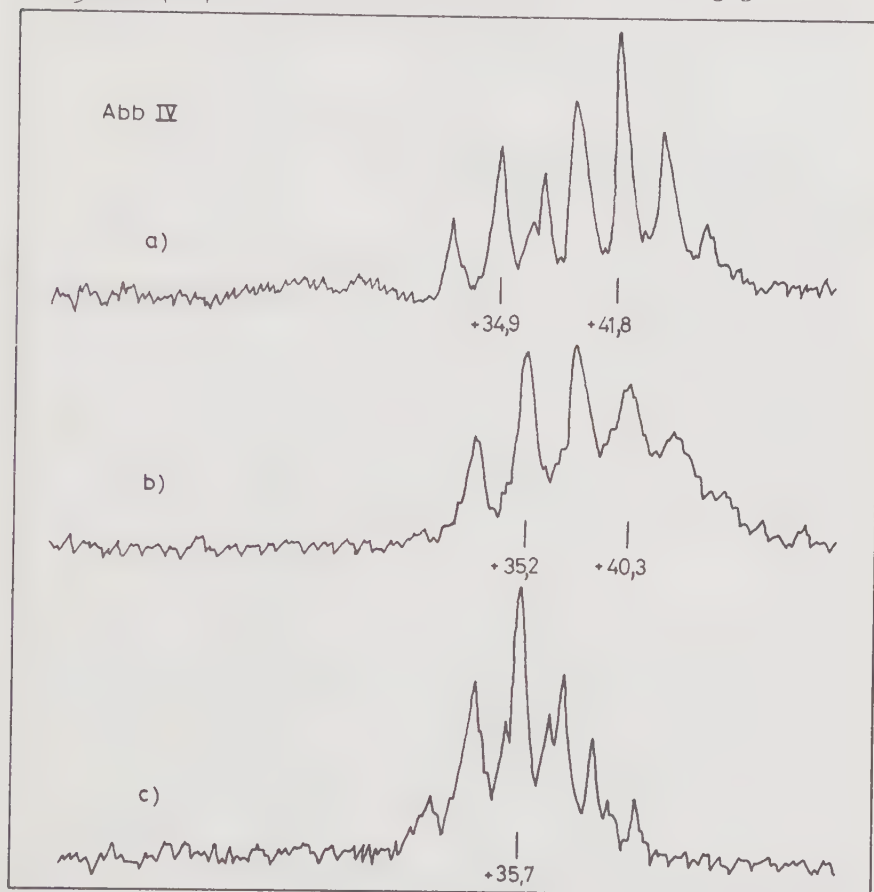


Abb. IV: ^{11}B -KMR-Spektren von 1:1-Mischungen aus a) $\text{NaBH}_4 + \text{AlCl}_3$ in DG, b) $\text{LiBH}_4 + \text{AlCl}_3$ in DG und c) $\text{Nbut}_4\text{BH}_4 + \text{AlCl}_3$ als Öl (aus Benzol). Chemische Verschiebungen in ppm aufgeführt. Darstellung und Konzentrationsangaben in Versuch 27 und 29.

* Der Stabilitätsabfall der Solvate von Alanaten verläuft in gleicher Richtung : $\text{LiAlH}_4 > \text{NaAlH}_4 > \text{KAlH}_4$ 59). Den deformierenden Einfluß von Li^+ auf BH_4^- in Äther beschrieb schon Subba Rao ¹⁴⁾!

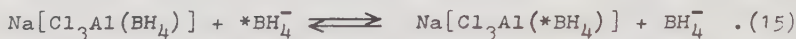
Auch die Lösungsmittelabhängigkeit des Gleichgewichts



sowie die Beobachtung der Komplexstabilität bei Verwendung anderer Zentralatome als Aluminium wurde untersucht. Beide werden in Kapitel BIV erläutert.

BI.4. Temperaturabhängiges Verhalten des Brown'schen Hydroborierungsreagens

Ob der Komplex $\text{Na}[\text{Cl}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]$ kinetisch stabil ist, konnte bisher nicht entschieden werden. Ist er kinetisch labil, das heißt, läßt sich eine Boranatgruppe leicht durch eine nicht gebundene austauschen, so kann trotzdem im ^{11}B -KMR-Spektrum ein stabiles Teilchen vorgetäuscht werden, wenn der Austausch langsam genug erfolgt:



Es müßte dann bei sinkender Temperatur eine Aufschärfung der ^{11}B -KMR-Signale stattfinden. Außerdem müßte sich das Gleichgewicht



zum Komplex hin verschieben, wenn die Komplexbildung exotherm abläuft. Aus den repräsentativen Spektren in Abb.V, Seite 20, sowie aus der vollständigen Meßreihe in Versuch 26 * ergibt sich genau der entgegengesetzte Effekt. Das NaBH_4 -Quintett wächst mit sinkender Temperatur auf Kosten des Komplexquintetts, d.h. die Komplexbildung ist bei tiefer Temperatur benachteiligt. Allerdings darf die Meßreihe des Versuchs 26 nur qualitativ interpretiert werden, da sowohl unterhalb von 0°C wie oberhalb von 30°C NaBH_4 ausfällt.

* Schon an anderer Stelle³¹⁾ ist auf die hier ebenfalls auftretenden kleiner werdenden chemischen Verschiebungen mit abnehmender Temperatur hingewiesen worden. Wir deuten diesen Effekt so, daß mit sinkender Temperatur die Ionenpaarbildung begünstigt und damit der deformierende und entschirmende Einfluß des Kations auf das Anion intensiver wird.

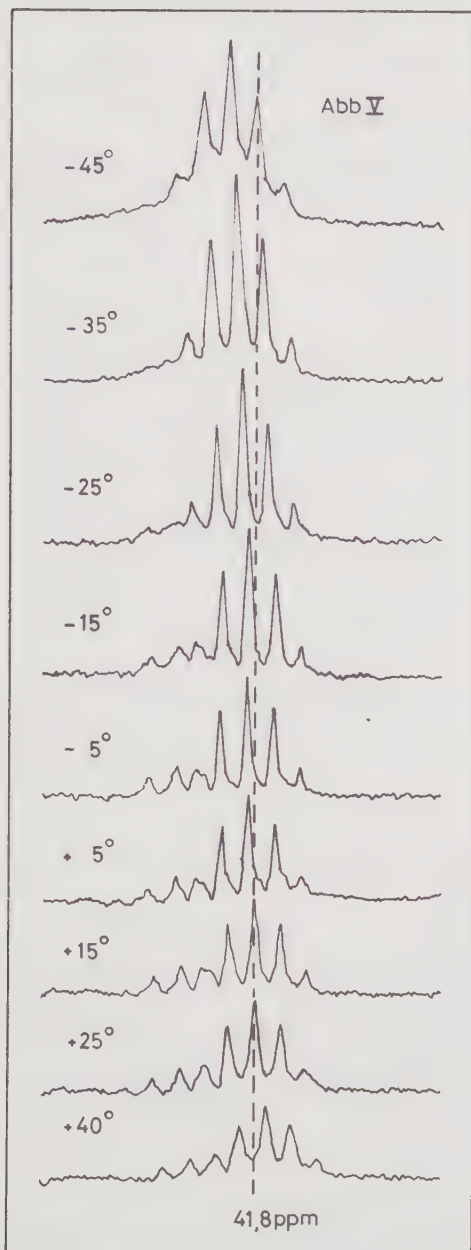
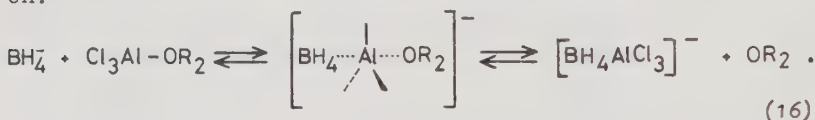


Abb.V: ^{11}B -KMR-Spektren einer Mischung von $1\text{AlCl}_3 + 3\text{NaBH}_4$ in DG bei verschiedenen Temperaturen. (Konzentrationsangaben und Flächenverhältnisse s. Versuch 26).

Weiter unten wird gezeigt, daß AlCl_3 ein 1:1-Addukt mit Diglym bildet. Es muß daher in Reaktion (12) noch die Konkurrenz des Äthers mit BH_4^- um AlCl_3 berücksichtigt werden. Im einfachsten Fall der Vierfach-Koordination am Aluminium kann man sich einen $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktionsmechanismus unter Beteiligung des Äthers für die Bildung des Boranatokomplexes denken:



Bei tiefer Temperatur steht die zur Bildung des Übergangszustandes notwendige Aktivierungsenergie viel seltener zur Verfügung (Stöße energieärmer); es reagiert daher nur ein kleiner Teil der eingesetzten Komponenten während der kurzen Beobachtungszeit (ungefähr 15 Minuten) zum Boranatokomplex ab. Über die Austauschgeschwindigkeit der Boranateilchen läßt sich keine Aussage machen, da die Komplexkonzentration bei sinkender Temperatur zu stark abnimmt (vergl. Abb.V). Ob es sich bei der Komplexkonzentrationsabnahme um eine Verschiebung des Gleichgewichts zugunsten der Ausgangskomponenten handelt oder ob sich lediglich die Gleichgewichtseinstellung verzögert, konnte in diesem Experiment (Versuch 26) nicht entschieden werden.

BI.5. Zeitabhängiges Verhalten des Brown'schen Hydroborierungsreagens

Zur Prüfung der thermodynamischen Stabilität der Lösung aus 1AlCl_3 und 3NaBH_4 in Diglym im abgeschlossenen System haben wir bei Raumtemperatur ihr ^{11}B -KMR-Spektrum von Zeit zu Zeit vermessen. Eine Auswahl von Spektren ist in Abb.VI (S.22/23) wiedergegeben. Die gemessenen Flächen, auf 100 normiert, sind in Versuch 25 aufgeführt und in Abb.VII in Abhängigkeit von der Zeit graphisch dargestellt (S.24).

Man sieht daraus, daß die $[\text{Cl}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]^-$ und die BH_4^- -Konzentrationen zugunsten der B_2H_7^- -Konzentration im Laufe der Zeit abnehmen. Wie läßt sich dieser Sachverhalt deuten?

Abbildung VI

Abb VI

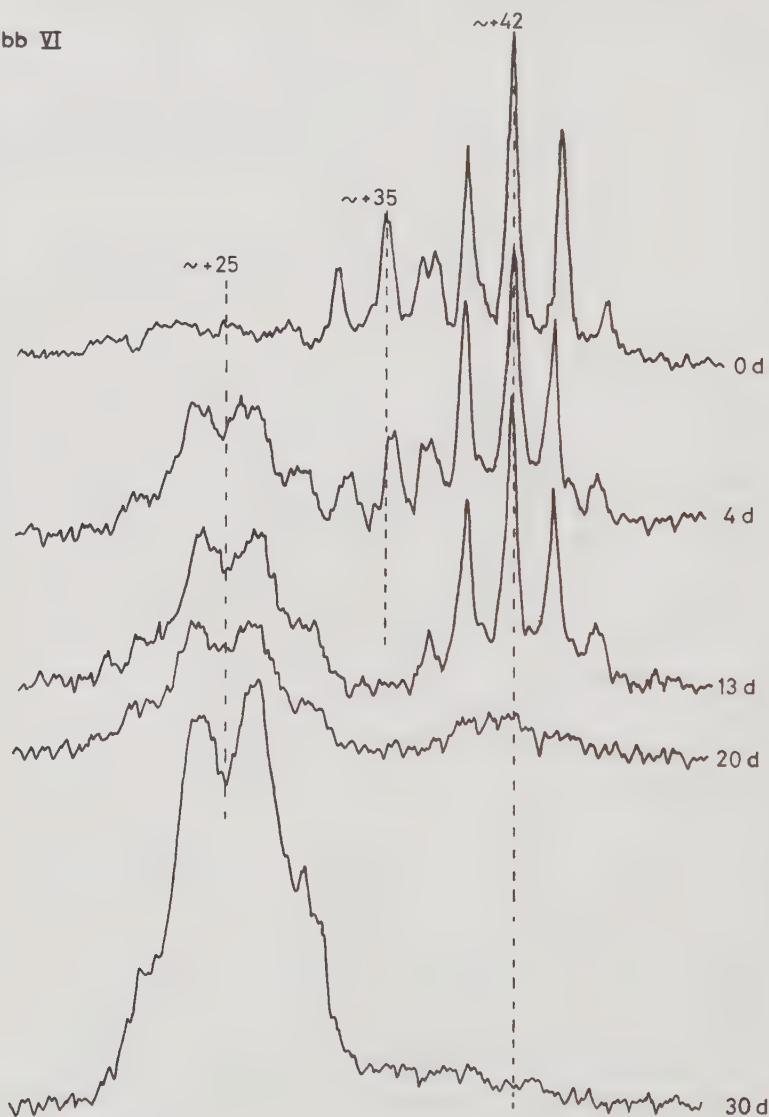
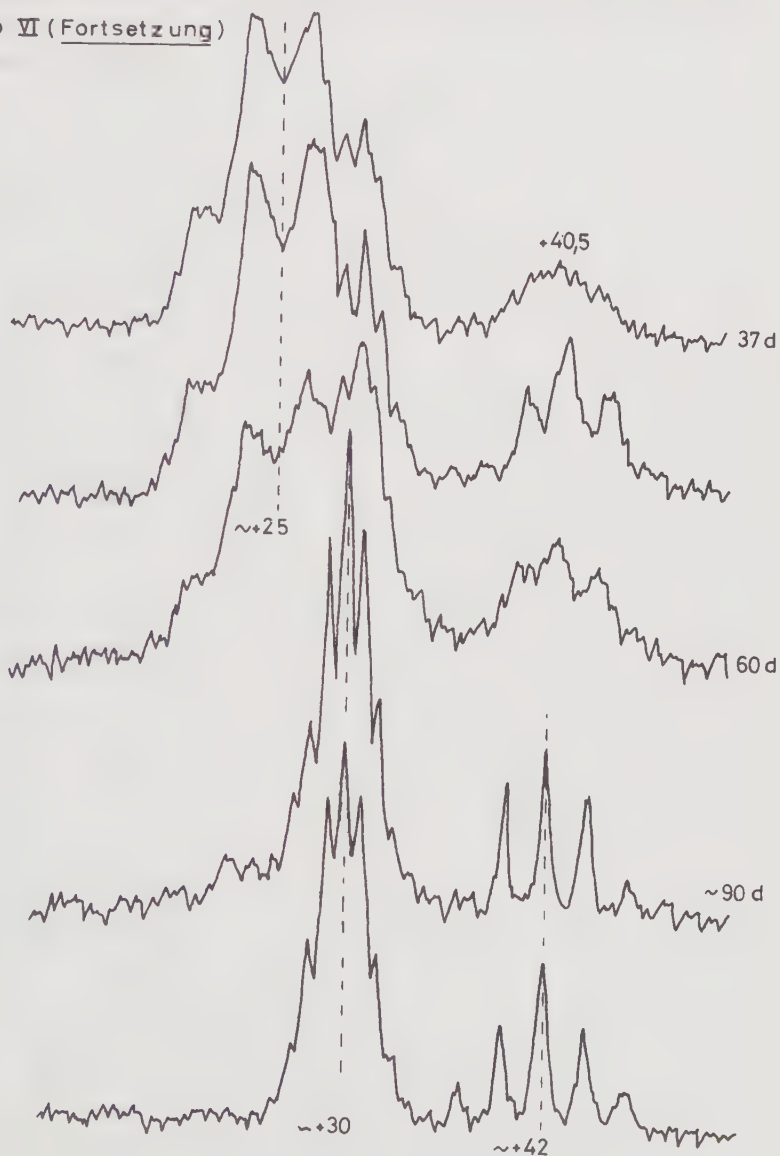


Abb.VI: ^{11}B -KMR-Spektren einer Lösung aus $1\text{AlCl}_3 + 3\text{NaBH}_4$ in DG in Abhängigkeit der Zeit. (Zeitangaben in Tagen (d); chem. Verschiebungen in ppm).

Abb VI (Fortsetzung)



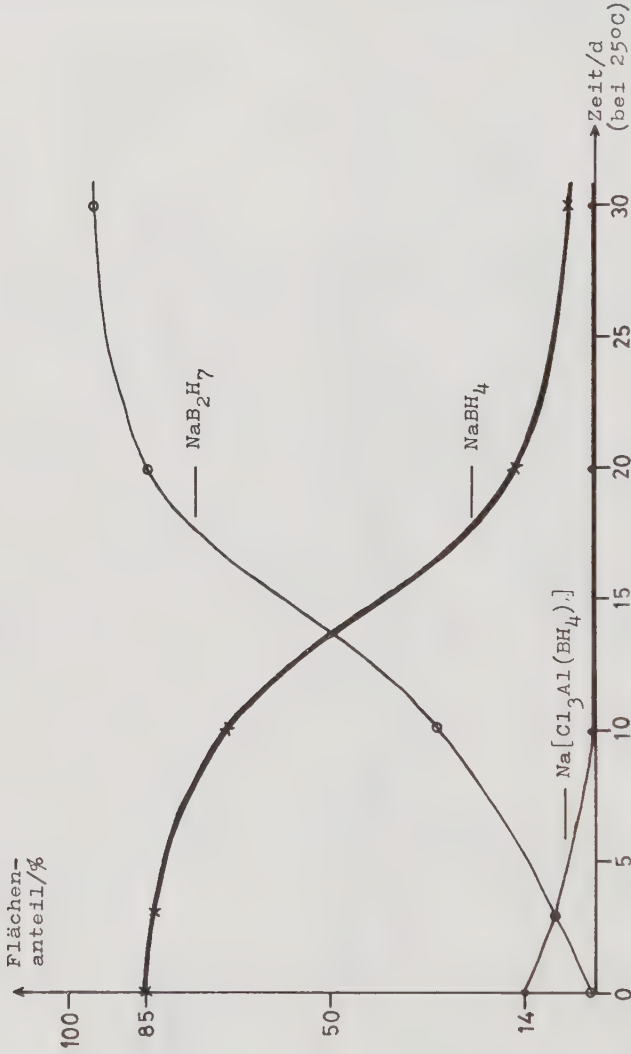


Abb. VII: Flächenanteile der ^{11}B -KMR-Signale der einzelnen, im System $\text{AlCl}_3/3\text{NaBH}_4/\text{DG}$ erscheinenden borhaltigen Spezies NaBH_4 , NaB_2H_7 und $\text{Na}[\text{Cl}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]$ am Gesamtspektrum. Die Summe aller sichtbaren Flächen ist auf 100 normiert.
(Spektren in Abb. VI; Meßdaten in Versuch 25; vergl. auch Abb. 25, Seite 102).

Anfänglich wird sich das Gleichgewicht (12) (Seite 19) einstellen. Nun ist nach Abb.VI und VII der Boranatokomplex thermodynamisch nicht stabil; er zerfällt aber nicht reversibel in die Ausgangskomponenten, sondern in $\text{Na}[\text{Cl}_3\text{AlH}]$ und " BH_3 ", wahrscheinlich unter Mitwirkung von ionischem Boranat. (Ein Zerfall von NaBH_4 in NaH und BH_3 ist unwahrscheinlich). Aus dem sich ablösenden BH_3 entsteht mit Hilfe des freien NaBH_4 NaB_2H_7 (Quartett bei +25 ppm in Abb.VI wächst, NaBH_4 -Quintett bei +41,8 ppm verschwindet). Diese Reaktion, $\text{NaBH}_4 + \text{BH}_3 \rightarrow \text{NaB}_2\text{H}_7$ findet in Diglym quantitativ statt, wie Versuch 56 zeigt.

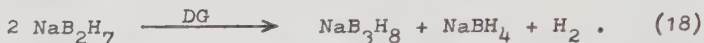
So erklärt sich die Abnahme beider Konzentrationen, der von NaBH_4 und von $\text{Na}[\text{Cl}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]$, widerspruchsfrei. Geschwindigkeitsbestimmender Schritt ist die Ablösung von BH_3 aus dem Komplex; denn die Addition von BH_3 an NaBH_4 erfolgt in Diglym sehr rasch (vergl. Versuch 56). Weil sich der Vorrat an $[\text{Cl}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]^-$ zur Lieferung von BH_3 erschöpft, wird durch einen andern Prozess weiteres Boran geliefert, allerdings mit abnehmender Geschwindigkeit und unter zunehmender Eintrübung, wie sich in der kleiner werdenden Zuwachsrates der B_2H_7^- -Konzentration und auch in der Steigung der Konzentrationskurve von NaBH_4 in Abb.VII bestätigt. Diese hier nur kurz beschriebenen Ergebnisse sind für die Ausführungen in Abschnitt BIII (u.a.) von Bedeutung, in dem der Gesamtreaktionsmechanismus der Umwandlung von $3\text{NaBH}_4/\text{AlCl}_3$ in Diglym zusammenhängend beschrieben wird.

Das NaBH_4 -Signal ist nach 30 Tagen völlig aufgelöst (chemische Verschiebung im ^{11}B -KMR-Spektrum +40,5 ppm). Offenbar findet in der Diglym-Lösung folgender Austauschprozess statt:



der bei abnehmender Boranatkonzentration und zunehmender B_2H_7^- -Menge mehr und mehr Bedeutung erlangt. Das Verhältnis (ausgetauschtes Boranat) : (nicht am Austausch beteiligtes Boranat) wächst nämlich mit sinkender Gesamtboranatmenge. Nach 30 Tagen ist die Boranat-Menge so klein geworden, daß dieser Austausch dominiert. Mit seiner Hilfe wird auch die

zunehmende Tieffeldverschiebung des BH_4^- -Resonanzsignals von 41,8 ppm auf 40,5 ppm nach 30 Tagen plausibel. Eine weitere Besonderheit in Abb. VI und VII tritt in der wachsenden "Verzerrung" des B_2H_7^- -Quartetts zutage, und zwar wandelt sich Diboranat allmählich in Triboranat um¹⁰⁴⁾:



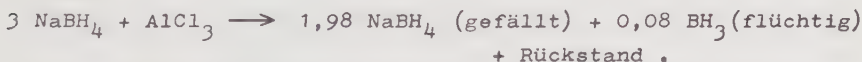
Das heißt: Auch Natriumdiboranat ist in Diglym thermodynamisch instabil! Das ^{11}B -KMR-Spektrum von NaB_3H_8 in Diglym zeigt ein Nonett bei 30 ppm, das sich mit dem Diboranat-Quartett partiell überschneidet (vergl. auch BII.6). Das im Brown'schen Hydroborierungsagens gebildete Diboranat setzt sich in gleicher Weise um.

Aus den Untersuchungen folgt: Der Komplex $\text{Na}[\text{Cl}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]$ ist in Diglym instabil, er zersetzt sich langsam in das ebenfalls instabile Diboranat. Als Bestätigung für diese Aussage kann man die Reaktion $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ mit 3 NaCl aus Kapitel BVI.1 heranziehen, die auch zur Bildung von Diboranat führt! Diese Reaktionsmischung hat die gleiche Bruttozusammensetzung wie das Brown'sche Hydroborierungsagens. Die jedoch im Vergleich zum System $\text{AlCl}_3/3\text{NaBH}_4$ zunächst unterschiedliche Anordnung der Teilchen 1Al^{3+} , 3BH_4^- , 3Na^+ und 3Cl^- (als $\text{Al}(\text{BH}_4)_3/3\text{NaCl}$) führt allmählich zur Bildung des gleichen borhaltigen Produktes, nämlich NaB_2H_7 .

BI.6. Versuche zur Isolierung definierter Verbindungen aus dem Brown'schen Hydroborierungsreagens

Wie im vorhergehenden Abschnitt gezeigt, ist der Komplex $\text{Na}[\text{Cl}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]$ instabil. Da seine Zersetzung aber langsam genug erfolgt, kann man an eine Isolierung des Teilchens aus seiner Lösung denken. Obwohl der Komplex offenbar besser dissoziiert und damit besser löslich ist als NaBH_4 (vergl. Leitfähigkeitstitration in Kapitel BI.1), wurde versucht, durch vorsichtiges Einengen $\text{Na}[\text{Cl}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]$ auszufällen (Versuch 24). Allerdings ließ sich in den beiden gefällten Fraktionen nur NaBH_4 nachweisen. Nach Entfernung von nahezu

allem Flüchtigem bei 30°C erhielten wir ein viskoses Öl, das in der betrachteten Zeit weder NaBH_4 abschied, noch weiteres Diglym oder Diboran freigab. Die Stoffbilanz nach Versuch 24 betrug:



Das zurückgebliebene Öl enthielt also 1 Mol NaBH_4 je Mol AlCl_3 . Wie das ^{11}B -KMR-Spektrum dieses Öls aber zeigt, lag jedoch keineswegs das reine Produkt $\text{Na}[\text{Cl}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]$ vor, sondern zusätzlich NaBH_4 und NaB_2H_7 (vergl. Abb. VIII, S. 28). Daher mußten auch Abbaustoffe dieser Verbindung vorliegen.

Das Spektrum des Öls in Abb. VIII ist auch unter dem Gesichtspunkt von Austauschprozessen interessant (vergl. Kapitel BI.5). Wegen der hohen Konzentration der in diesem Öl vorhandenen Substanzen ist die Zahl der zum Austausch führenden Molekülstöße natürlich auch viel größer, so daß mehr BH_4^- -Teilchen am Austausch teilnehmen; somit verliert das BH_4^- -Quintett schon bei höherer Boranatkonzentration als in Abb. VI an Kontur. Die hohe Konzentration an Diboranat, die im Gegensatz zu den Untersuchungen im abgeschlossenen System in Abschnitt BI.5 schon nach sehr kurzer Zeit auftrat, läßt sich durch die rascher ablaufenden Reaktionsvorgänge im Öl als in Lösung erklären.

Würde $\text{Na}[\text{Cl}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]$ in einer Zerfallsreaktion 1. Ordnung mit Hilfe des in Lösung vorhandenen NaBH_4 NaB_2H_7 bilden, so könnte man die Dissoziationsreaktion nur durch Temperaturerhöhung in unserm Fall beschleunigen. Wir fanden aber, daß die Zersetzung des Komplexes mit steigender Temperatur und Konzentration wächst, ein Ergebnis, das den direkten Angriff eines BH_4^- auf den Komplex zu dessen Zerstörung nahelegt.

Bei Erhitzen des öligen Rückstands auf 110°C wurde der Komplex in kurzer Zeit zugunsten von NaB_2H_7 abgebaut. Die NaBH_4 -Konzentration nahm damit zwangsläufig ab. Das Öl wurde fest. Seine Lösung in Diglym ergab ein ^{11}B -KMR-Spektrum, welches ganz durch BH_4^- -Austauschprozesse geprägt ist (Abb. VIII). Schließlich fiel bei längerem Erhitzen unter Zerstörung von Diboranat ein Festprodukt an, das sämtliches Bor in Form von abkondensierbarem B_2H_6 verloren hatte.

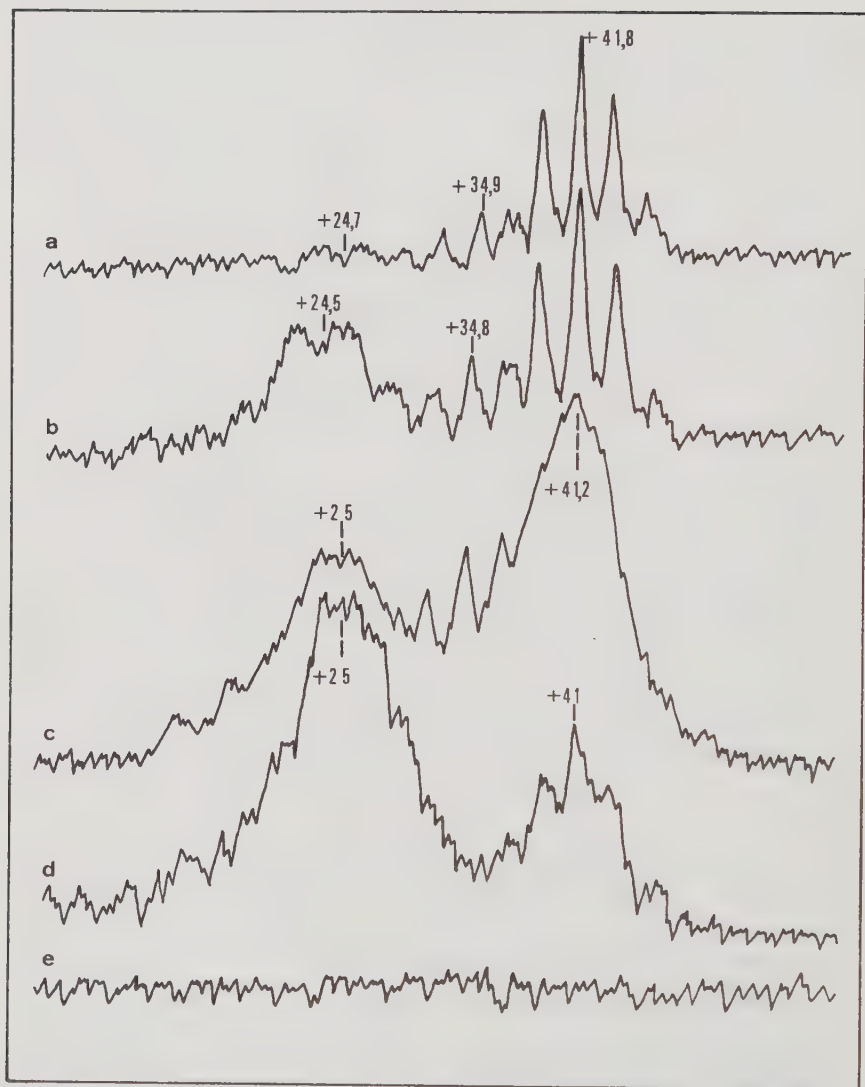
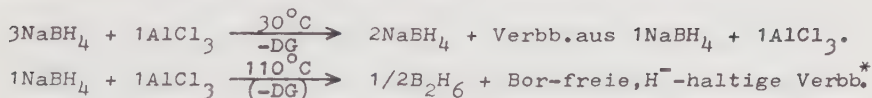


Abb.VIII: ^{11}B -KMR-Spektrum einer DG-Lösung aus $\text{NaBH}_4/\text{AlCl}_3$ (1:1); Zahlenangaben in ppm.

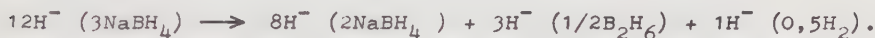
a) Frische Lösung; b) Lösung nach Einengen bei 30°C auf ungefähr halbes Volumen; c) Öl, nach weiterem Abpumpen aller bei 30°C flüchtigen Bestandteile aus Lösung nach b); d) Feststoff - zur Messung in DG gelöst - nach kurzem Erhitzen auf 110° ; e) wie d) nach längerer Zeit.

(Vergleiche Text auf Seite 26/27 und Versuch 24).

Gesamtstoffbilanz nach Versuch 24 :



Weitere Veränderungen in dem System traten erst bei noch stärkerem Erhitzen auf. Es wird dabei langsam Wasserstoff frei. Wenn man die insgesamt freiwerdende Wasserstoffmenge nach Versuch 24, nämlich 0,56 mmol H_2 , in Beziehung zur abgetrennten H^- -Menge in Form von BH_4^- und B_2H_6 setzt und zugleich voraussetzt, daß der Wasserstoff durch Redoxprozesse aus Hydrid entsteht, dann ist der Verbleib sämtlichen Hydrids (12 H^- zu Beginn) geklärt**:



Die Zersetzung des Komplexes $\text{Na}[\text{Cl}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]$ wurde durch Energiezufuhr beschleunigt, wie man es für thermodynamisch metastabile Teilchen erwarten kann. Bei seiner Zerstörung in Lösung bildete sich NaB_2H_7 , welches bei erhöhter Temperatur nicht in NaB_3H_8 umgewandelt wurde, weil das im Gleichgewicht mit NaB_2H_7 stehende B_2H_6 ständig abkondensiert wurde. Wahrscheinlich ist zur Triboranatbildung die Anwesenheit des Äthers DG notwendig. Bekanntlich wandelt sich NaB_2H_7 in Diglym-Lösung bei 100°C innerhalb kurzer Zeit in NaB_3H_8 um¹⁰⁴⁾.

BI.7 Zusammenfassung

Eine frisch hergestellte AlCl_3 -Lösung in Diglym reagiert rasch mit salzartigen Boranaten M^+BH_4^- nach



* Die Bor-freien Verbindungen enthalten kein freies $(\text{AlCl}_3)_2$, da keine sublimierbaren Stoffe auftreten. Wahrscheinlich bildet sich zuerst $\text{NaH} \cdot \text{AlCl}_3$ als DG-Addukt (s.B.III). Bei dieser Temperatur spielen natürlich Ätherspaltungen schon eine gewisse Rolle, so daß Produkte wechselnder Zusammensetzung zurückbleiben.

** Die in Versuch 24 gefundene H_2 -Menge ist etwas zu hoch, was auf Hydrolyseprozesse oder Apparaturfehler zurückführbar ist.

Es entsteht - weitgehend unabhängig von den eingesetzten Konzentrationen und Konzentrationsverhältnissen - nur ein 1:1-"Addukt" und zwar nach einer Reaktion 2. Ordnung (S_N2). Das Gleichgewicht (19) kann durch Erhöhung der $AlCl_3$ - und $NaBH_4$ -Konzentrationen nach rechts verschoben werden. Andere Gleichgewichte brauchen anfangs nicht berücksichtigt zu werden. Verwendet man verschiedene einwertige Kationen M^+ , so verschieben diese in der Reihenfolge ihrer effektiven Ionenradien in Diglym $[Na(DG)_m]^+ < [Li(DG)_n]^+ < Nbut_4^+$ das Gleichgewicht (19) nach rechts. Kleine Kationen vermindern also die Komplexstabilität*. Die Komplexbildungskonstanten wurden bestimmt

für $[Na(DG)_m][Cl_3Al(BH_4)]$ zu $K_B = 0,89 \text{ l/M}$ (bei $25^\circ C$),
für $[Li(DG)_n][Cl_3Al(BH_4)]$ zu $K_B = 1,33 \text{ l/M}$ (bei $25^\circ C$).

Der Komplex $Na[Cl_3Al(BH_4)]$ kann in reiner Form oder als DG-Addukt aus Diglym nicht isoliert werden, wohl aber im Gemisch mit $NaBH_4$. Trotz Verschiebung der Boranat-Elektronendichte zum Zentralatom erscheint im ^{11}B -KMR-Spektrum ein Quintett wegen rascher, durch das Kernresonanzgerät nicht mehr auflösbarer Protonenaustauschprozesse. Da die Lewisäure $AlCl_3$ das Elektronensystem des BH_4^- verzerrt, ist das Addukt thermodynamisch instabil. Schon bei Raumtemperatur, rascher beim Einengen der Diglymlösung und noch schneller beim Erhitzen zerfällt $Na[Cl_3Al(BH_4)]$.

In Diglym findet dabei in Gegenwart von $NaBH_4$ bevorzugt ein Angriff von Boranat gemäß



statt. Als Konkurrenzreaktion kann man den Angriff von Diglym auf den Komplex diskutieren, aber 1.) ist DG deutlich schwächer basisch als BH_4^- und 2.) wurde in Gegenwart von $NaBH_4$ kein freies BH_3 -Solvat nachgewiesen, da es sofort unter Bildung von NaB_2H_7 abgefangen wird. Die nur langsam ablaufende Reaktion (20) kann durch Zugabe von $AlCl_3$, durch Lösungsmittelentzug und

* Die Lösungsmittelabhängigkeit von (20), sowie die Abhängigkeit analoger Gleichgewichte für B und Ga statt Al und für Al statt B wird wegen der hier fehlenden Voraussetzung weiter unten diskutiert: Kapitel BIV.

durch Temperaturerhöhung stark beschleunigt werden. AlCl_3 sorgt für vermehrte Komplexbildung, ebenso NaBH_4 , dessen kleine Löslichkeit allerdings keinen so starken Effekt aufkommen läßt. Lösungsmittelentzug bewirkt intensivere Wechselwirkung zwischen den Teilchen. Die thermisch begünstigte Zersetzung des Komplexes erfolgt wahrscheinlich auch ohne BH_4^- -Hilfe. Es werden nämlich beträchtliche Mengen B_2H_6 frei, das in Diglym schwerlöslich ist. Allerdings zersetzt sich auch NaB_2H_7 bei erhöhter Temperatur rasch. NaB_2H_7 ist in Diglym nur eine zeitlang beständig; es wandelt sich irreversibel in NaB_3H_8 um:



Reaktion (18) ist noch wesentlich langsamer als (20) .

Nach einiger Zeit trüben sich Lösungen des Brown'schen Hydroborierungsagens ein, obwohl alle bisher beschriebenen Teilchen in Diglym löslich sind. Dieser Effekt, ferner das Schicksal des $\text{Na}[\text{Cl}_3\text{AlH}]$, sowie die Tatsache, daß bei rascher Pyrolyse des Hydroborierungsagens alles Bor als B_2H_6 abkondensiert werden kann, werden in den nächsten Kapiteln behandelt.

Da die Reduktionskraft mit der Leichtigkeit der BH_3 -Freigabe einhergeht* - BH_3 ist ein sehr starkes Reduktionsmittel - , kann man an dieser Stelle schon verstehen, warum NaBH_4 in Gegenwart von AlCl_3 viel stärker reduzierend wirkt.

* Die Leichtigkeit der BH_3 -Abgabe in einer chemischen Reaktion nimmt in folgender Reihe ab: $(\text{DG}) \cdot \text{BH}_3 > (\text{BH}_4^-) \cdot \text{BH}_3 > [\text{Cl}_3\text{AlH}^-] \cdot \text{BH}_3 > (\text{H}^-) \cdot \text{BH}_3$. Diese Reihenfolge ergibt sich aus Hydroborierungsversuchen in Abschnitt BVI.

BII. DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON CHLOROBORANATO- ALANEN UND CHLOROBORANATOALANATEN

Bevor auf die Klärung der noch offenen Probleme aus Kapitel BI eingegangen werden konnte, mußte mehr Tatsachenmaterial zur Verfügung stehen. Im Folgenden werden daher Darstellung und Eigenschaften aller Chloroborاناتoalane und -alanate beschrieben, von denen die meisten in der Literatur (s.w.u.) noch nicht untersucht oder erwähnt sind. Auf Grund ihrer IR- und KMR-Daten werden die Bindungsverhältnisse in ihnen diskutiert.

BII.1. Verbindungen des Typs $\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_{n-1}(\text{BH}_4)_p$

BII.1.1. $\text{AlCl}_3 \cdot 1\text{Diglym}$ und $\text{AlCl}_3 \cdot 1\text{Monoglym}$

Da sich AlCl_3 mit heftiger Reaktion in Diglym löst und die dabei entstehende Wärme Ätherspaltungen bewirken kann, wurde der Lösungsvorgang bei tiefer Temperatur ausgeführt (Versuch 8). Nach Abzug von überschüssigem Diglym blieb ein wachsartiges Produkt der Zusammensetzung $\text{AlCl}_3 \cdot 1\text{DG}$ zurück. Analog erhält man bei Verwendung von Monoglym $\text{AlCl}_3 \cdot 1\text{MG}$, das erst oberhalb von 35°C erweicht.

Bei vorsichtiger Arbeitsweise sind Lösungen aus AlCl_3 in Diglym farblos. Eventuell auftretende Rot- oder Schwarzfärbungen auch in andern Äthern lassen sich durch Zusatz sehr geringer Mengen von z.B. NaBH_4 (oder NaAlH_4) vermeiden*.

In der Literatur sind bisher die Addukte des AlCl_3 von OÄt_2 (nur 1:1) und von THF (1:1 und 1:2), sowie von OMe_2 (1:1 und 1:2) beschrieben⁶⁴.

* Wir führen daher die Dunkelfärbung von ätherischen AlCl_3 -Lösungen nicht auf die Reaktion: farbloses $\text{Al}_2\text{Cl}_6 \cdot n\text{OR}_2 \rightarrow$ dunkelgefärbtes $2\text{AlCl}_3 \cdot \text{OR}_2$ zurück⁶¹, ein Prozess, der durch geringe Mengen von NaBH_4 nicht wesentlich beeinträchtigt werden sollte. Vielleicht spielen Spuren von Sauerstoff bei der Verfärbung eine Rolle.
In Chloralan-Lösungen treten solche Verfärbungen nicht auf.

BII.1.2. AlH₃-Lösung in Diglym

K.Mödritzer³⁴⁾ stellte AlH₃ in Äther aus LiAlH₄ und HCl dar. Mit geringfügiger Abwandlung dieser Reaktion kann man AlH₃ direkt in Diglym aus NaAlH₄ und HCl gewinnen (Versuch 5):



Zweckmäßigerweise verwendet man NaAlH₄ und nicht LiAlH₄, da NaCl in Diglym schwerer löslich ist als LiCl. Die AlH₃-Lösung trübt sich schon bei 0°C langsam ein unter Ausfällung von polymerem AlH₃. Anfänglich kann die Trübung rückgängig gemacht werden durch Einfrieren und erneutes Auftauen. Es wurde kein Versuch unternommen, ein definiertes Diglym-Addukt zu erhalten. In der Literatur sind Ätheraddukte von AlH₃ wie AlH₃·THF oder AlH₃·2THF beschrieben⁶⁵⁾⁶⁶⁾.

BII.1.3. AlCl₂H als Diglymaddukt

Entsprechend der Umsetzung



kann man AlCl₂H·ÖAt₂ als "Öl" erhalten⁶³⁾ (Versuch 2). Das Ätherat entwickelt bei Kontakt mit feuchter Luft HCl und zersetzt sich langsam unter Ätherspaltung. Es löst sich gut in Benzol. Versucht man, es durch Zugabe von Diglym bei Raumtemperatur in das Diglymaddukt umzuwandeln, so tritt eine heftige Reaktion unter starker Erwärmung und unter Freiwerden des Diäthyläthers ein (Versuch 3). Die Analysen des so erhaltenen Produkts bestätigen, daß als Folge der starken Wärmeentwicklung das Chloralalan zersetzt wurde*.

Dennoch folgt, daß die stärkere Base Diglym die schwächere Base ÖAt₂ verdrängt hat. Um die dabei freiwerdende Energie abzuführen, wurde bei tieferer Temperatur und unter Verdünnung mit Benzol gearbeitet. Nach Abzug von ÖAt₂, Benzol und überschüssigem Diglym blieb ein Wachs der Zusammensetzung AlCl₂H·1,36DG

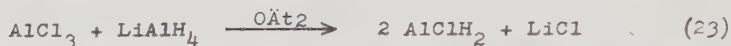
* Die Zersetzung war zu ungefähr 75% unter den hier gegebenen Versuchsbedingungen eingetreten; (Al:Cl:H⁻ gefunden zu 1,00:2,10:0,25).

zurück. Weiteres "Trocknen" im Hochvakuum führte zu einem festen Produkt mit dem $\text{Al}:\text{H}^-$ -Verhältnis von 1,0:0,4.

Es gelang demnach wegen eintretender Zersetzung nicht, ein AlCl_2H -Diglym-Addukt einfacher stöchiometrischer Zusammensetzung zu erhalten. Man darf stets nur bis zum Beginn des Gassens trocknen. Umsetzungen mit AlCl_2H führt man also am besten mit seiner Diglymlösung durch.

BII.1.4. AlClH_2 als Diglymaddukt

Bei der bekannten Darstellung von AlClH_2 in Äther nach der Reaktionsgleichung



stießen wir auf Schwierigkeiten. Nach Ashby und Prather⁶³⁾ soll man das Reaktionsgemisch nach Ätherabzug mit Benzol extrahieren, um $\text{AlH}_2\text{Cl} \cdot \text{OÄt}_2$ von unlöslichem LiCl abzutrennen. Wir erhielten bei der Extraktion unter Stickstoff eine Benzollösung mit $\text{Al}:\text{H}^- = 1,00:1,27$, aus der sich außerdem ein schwarzgrauer Niederschlag abschied, der z.T. aus Aluminium bestand. Offensichtlich zersetzt sich das erhaltene Alan bei 80°C rasch.

Daher wurde versucht, das Monochloralalanätherat mit viel Benzol aus dem festen Reaktionsprodukt herauszulösen. Nach ungefähr einer Stunde enthielt die Lösung Al und H^- im Verhältnis 1,00:1,42; nach 5 Stunden betrug das Verhältnis 1,00:1,70 und nach 9 Stunden 1,00:1,20*.

Eine erfolgreiche Synthese des AlClH_2 gelang nach Wiberg und Mitarbeitern⁶²⁾⁷¹⁾⁷²⁾ durch Synproportionierung von AlH_3 und AlCl_3 in Äther (Versuch 6 und 7):



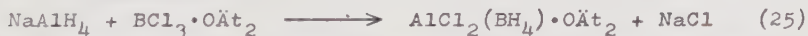
Dabei wurde die AlH_3 -Ätherlösung aus LiAlH_4 und HCl in OÄt_2

* Eine Deutungsmöglichkeit für diesen Sachverhalt und zugleich ein neuer Vorschlag für den Ablauf dieser Reaktion und der "Schlesinger-Reaktion" $\text{AlCl}_3 + 3 \text{LiAlH}_4$ in Äther wird in Abschnitt BIV gegeben.

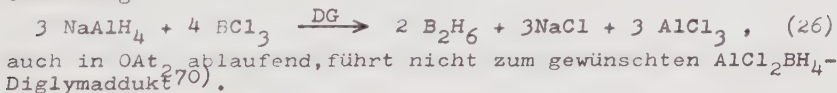
hergestellt³⁴⁾. Da auch hier wie bei der AlCl_2H -Diglymaduktdarstellung das koordinative Äthermolekül in stark exothermer Reaktion aus $\text{AlClH}_2 \cdot \text{OÄt}_2$ durch Diglym verdrängt wird, - hierbei sogar unter Aluminiumabscheidung - ⁷³⁾, wurde wegen der schlechten Löslichkeit von $\text{AlClH}_2 \cdot \text{OÄt}_2$ in Benzol diesmal die ätherische Lösung bei tiefer Temperatur mit Diglym versetzt (Versuch 7). Schonendes Einengen lieferte ein "Wachs" der Zusammensetzung $\text{AlClH}_2 \cdot 1,24 \text{ DG}$. Beim Versuch, trotz im Hochvakuum beginnenden Gasens, ein festes Produkt zu erhalten, fiel das $\text{Al}:\text{H}^-$ -Verhältnis von 1:2 auf 1:0,56. Wie im Fall des AlCl_2H läßt sich also kein Diglymaddukt von einfacher Stöchiometrie erhalten. Zudem sind die Addukte wenig stabil.

BII.1.5. $\text{AlCl}_2(\text{BH}_4)$ und $\text{AlCl}(\text{BH}_4)_2$ als Diglymaddukte

Beidervon Schlesinger, H.C. Brown und Hyde¹⁶⁾ entwickelten Darstellung von $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ aus 3 LiBH_4 und 1 AlCl_3 treten als instabile Zwischenprodukte $\text{AlCl}_2(\text{BH}_4)$ und $\text{AlCl}(\text{BH}_4)_2$ auf²⁰⁾. 6 Jahre später, 1964, postulierten Ford et.al.⁶⁷⁾ die Bildung von $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 - x\text{Cl}_x$ bei der Hochdruckreaktion von Boroxid, Aluminium und Aluminiumchlorid mit Wasserstoff. Später gelang es Hanslik, Hermanek und Plesek⁶⁸⁾, durch Umsetzung von $\text{BCl}_3 \cdot \text{OÄt}_2$ mit NaAlH_4 in aromatischen Kohlenwasserstoffen bei tiefer Temperatur nach



das Dichloroaluminiumboranat darzustellen. Ebenso wie das Diäthylätherat wurden das OMe_2 - und das THF -(1:1)-Addukt als stabile Verbindungen beschrieben. In überschüssigem BCl_3 verläuft die Reaktion weiter bis zum Diboran (s.u.). Die Umsetzung



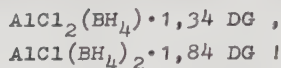
Spektroskopische Daten der Chloroaluminiumboranate liegen bisher kaum vor. Lediglich die Elektronenverteilung in den solvutfreien Verbindungen wurde berechnet⁶⁹⁾.

Wir synthetisierten die Chloroboranoalane nach Versuch 8, bzw. 12 :



Durch Entfernen von Lösungsmittel bis zu Beginn des Gasens erhielten wir farblose, viskose Öle, die stark nach B_2H_6 roch-

en. Den Diglymaddukten kam folgende Zusammensetzung zu:



BII.1.6. Umsetzung von AlCl_3 mit $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ sowie von AlCl_3 mit B_2H_6

Versucht man, die Chloroboranatoalane - entsprechend der Darstellung von Chloroalanen aus AlCl_3 und AlH_3 - durch Mischen von AlCl_3 mit $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ in Diglym herzustellen, so erhält man keine einfachen Chloroboranatoalane, sondern Verbindungen mit Boratomen in unterschiedlicher chemischer Umgebung, wie das ^{11}B -KMR-Spektrum eines 2:1-Gemisches beweist (Versuch 9 und Abb.IX) . (Nach Wiberg und Nöth²²) findet in Äther keine Umsetzung statt).

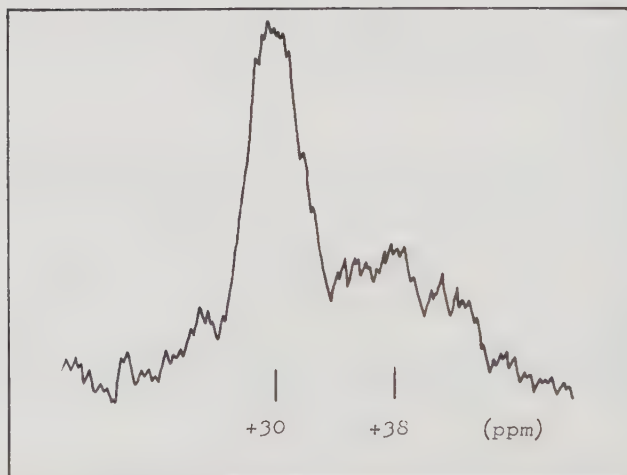
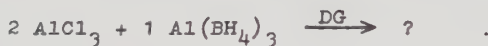


Abb.IX: ^{11}B -KMR-Spektrum einer Lösung aus $2\text{AlCl}_3 + 1\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ in Diglym. (Vergl. Versuch 9).

Ein noch komplizierteres ^{11}B -KMR-Spektrum beobachtet man, wenn man AlCl_3 mit B_2H_6 in Diglym umsetzt (7 Signale in Abb.X).

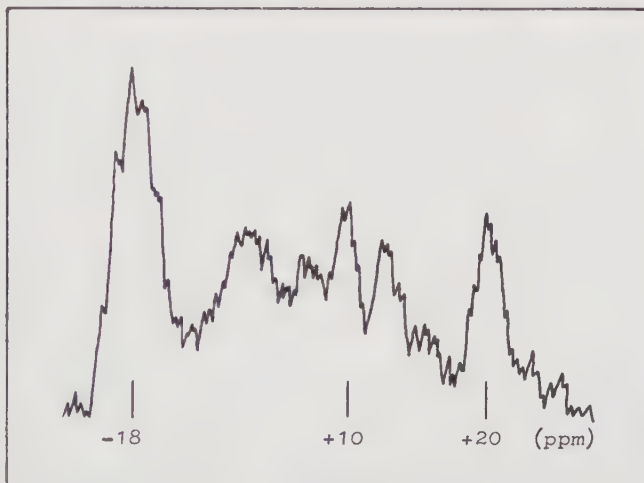
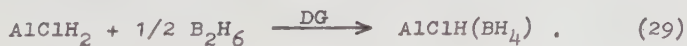


Abb.X: ^{11}B -KMR-Spektrum einer Lösung von AlCl_3 in einer an Diboran gesättigten Diglym-Lösung. (Vergl.Versuch 17).

Diese an und für sich interessanten Reaktionen konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht näher untersucht werden.

BII.1.7. $\text{AlClH}(\text{BH}_4)$ als Diglymaddukt

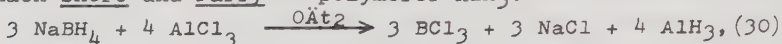
Aluminiumhydrido-chloroboranat wird in der Literatur weder als Solvat noch solvاتفrei beschrieben. Wir haben es dargestellt durch Umsetzung von Monochloralan mit der stöchiometrischen Boranmenge in Diglym



Das nach Einengen der Diglymlösung bis zum Anfang der Zersetzung - angezeigt durch beginnendes Gasen - erhaltene viskose Öl hatte die Zusammensetzung $\text{AlClH}(\text{BH}_4) \cdot 1,23 \text{ DG}$.

BII.1.8. $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ als Diglymaddukt

In der Literatur sind viele Methoden zur Darstellung von $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ angegeben⁷⁴⁾⁷⁵⁾⁷⁶⁾! Bei der Reaktion von Alkalimetallboranat mit überschüssigem AlCl_3 entsteht in Äther nach Shore und Parry⁷⁶⁾ polymerer AlH_3 :



obgleich normalerweise AlH_3 mit BCl_3 in Äthern Literaturangaben zufolge⁷⁷⁾ zu AlCl_3 und Diboran reagiert. Vergleiche aber Abb.X !

LiBH_4 reagiert in Äther mit AlCl_3 nicht zu "reinem" $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$. Erst im Überschuß von LiBH_4 entsteht ein Chlорidfreies Produkt, $\text{Li}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$ als Monoätherat⁷⁸⁾. Bei der Reaktion AlCl_3 mit 3 NaBH_4 entsteht auch kein $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$, wie in Teil BI beschrieben wurde. Allerdings führt die Umsetzung von AlH_3 in OÄt_2 mit Diboran zu reinem $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ -Ätherat⁷⁹⁾.

Nach Nöth⁸⁰⁾ nimmt das Boranatanion bei der Bildung von Aluminiumboranaten nur eine Koordinationsstelle am Aluminium in Anspruch. So erklärt sich die Bildung der 1:1-Äther- und Amin-Addukte. 1:2-Addukte sind in allen Fällen instabil.

In Anlehnung an die Umsetzung AlH_3 mit B_2H_6 in Diäthyläther wurde AlH_3 in Diglym mit B_2H_6 zur Reaktion gebracht (Versuch 13). Nachdem das Lösungsmittel bis zum einsetzenden Gasen entfernt worden war (H_2 - und B_2H_6 -Entwicklung), kam dem erhaltenen ölig-wachsartigen Produkt die Zusammensetzung $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot 1,21 \text{ DG}$ zu. Auch hier gelang es wie in den vorangegangenen Fällen nicht, ein Produkt einfacher Stöchiometrie zu isolieren.

Zum Test, ob im OÄt_2 -Addukt der gesamte Äther durch Diglym oder Monoglym zu ersetzen ist, sind die Versuche 14 und 15 durchgeführt worden. Tatsächlich setzen diese Äther OÄt_2 fast quantitativ (zu 97% und 95%) frei. Die erhaltenen Produkte zersetzen sich bei Raumtemperatur vergleichsweise rasch unter Diboranentwicklung.

BII.2. Die Boranatokomplexe $\text{Na}[\text{Cl}_{m-n}\text{H}_n\text{Al}(\text{BH}_4)_p]$ und $\text{Nbut}_4[\text{Cl}_{m-n}\text{H}_n\text{Al}(\text{BH}_4)_p]$

Das Ergebnis der Umsetzung von AlCl_3 mit NaBH_4 in Diglym ermutigte uns, andere Chloralane unter gleichen Bedingungen mit NaBH_4 umzusetzen, da die Reaktionsprodukte vom Standpunkt des Hydroborierungssagens interessierten. Wir haben daher sämtliche insgesamt 15 Kombinationsmöglichkeiten von H^- , Cl^- und BH_4^- zur Synthese der meist noch nicht beschriebenen Komplexe benutzt. Um den Lösungsmiteleinfluß zu testen, wurden auch die solvutfreien Nbut_4 -Verbindungen hergestellt.

Literaturangaben über Verbindungen dieses Typs sind spärlich. 1956 beschrieb Schrauzer³⁶⁾, daß AlH_3 und LiBH_4 ein dem $\text{LiBH}_4 \cdot \text{BH}_3$ analoges $\text{LiBH}_4 \cdot \text{AlH}_3$ -Addukt in OEt_2 bilden; ließ sich aus THF als $\text{LiBH}_4 \cdot \text{AlH}_3 \cdot 2\text{THF}$ isolieren. Verbindungen des Typs $\text{M}[\text{M}'\text{H}_4-n(\text{BH}_4)_n]$ mit $\text{M} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Mg}^{++}, \text{Ca}^{++}$ und $\text{M}' = \text{Al}, \text{Ga}$ sollen ebenfalls darstellbar sein. Wiberg, Schrauzer und Neumeier^{23,36)} berichteten zudem über die außerordentlich große thermische Stabilität bis zu 200°C von $\text{LiAlH}_4 \cdot n\text{BH}_3$ ($n=1-4$). Sie erklärten diesen Befund damit, daß zwischen Al und B Doppelwasserstoffbrücken vorlägen. Ashby und Foster¹⁰⁶⁾ zweifelten dieses Ergebnis entschieden an. Nach ihren Untersuchungen bewirkt die Bildung von Ätherspaltungsprodukten - wie in THF beispielsweise $\text{Al}(\text{buto})_3$ oder $(\text{buto})_2\text{Al}(\text{BH}_4)$ - die hohe Stabilität der erhaltenen Produkte. Sie wiesen nach, daß in Äther und THF keine der Verbindungen $\text{LiAlH}_4 \cdot n\text{BH}_3$ stabil sei. Lediglich in Äther konnten sie 2 nur bei Temperaturen unter 100°C stabile Produkte, nämlich $\text{AlH}_3 \cdot \text{LiBH}_4$ und $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{LiBH}_4$ nachweisen. Alle andern "Tripehydride" $\text{LiH} \cdot \text{AlH}_3 \cdot n\text{BH}_3$ sollten wie folgt zerfallen:



M. Ehemann¹⁹⁾ beschäftigte sich mit diesen widersprüchlichen Ergebnissen und fand, daß die von Neumeier und Schrauzer dargestellten Verbindungen als solche nicht definiert sind und durch Austauschprozesse vorgetauscht werden. Die Tripehydride von Li^+ und Na^+ seien bei Raumtemperatur also instabil, wobei der Zerfall der Komplexe im polaren Medium THF rascher als in Äther erfolge. Andererseits beschrieb er aber ein $\text{NR}_4[\text{BH}_4 \cdot \text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3]$ - und ein $\text{R}_2\text{NR}'[\text{BH}_4 \cdot \text{AlH}_3]$ -Produkt, sowie eine Verbindung $\text{NR}_4[\text{AlH}_4 \cdot 4\text{BH}_3]$ in unpolarem Medium, deren Existenz er durch IR- und ^{11}B -KMR-Messungen stützte.

Wenig später konnten wir zeigen³¹⁾: $\text{Li}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$ ist in Äther existent, allerdings nur im Gleichgewicht mit LiBH_4 und $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$. Weiter unten in dieser Arbeit wird bewiesen, daß in polarem Medium sämtliche Verbindungen aus NaAlH_4 und $n\text{BH}_3$ darstellbar sind, und zwar benutzten wir das besser

als OÄt_2 und THF solvatisierende Diglym. Zum Vergleich wurden auch die solvاتفreien Nbut_4 -Salze synthetisiert.

Bei der Reaktion von LiBH_4 mit AlCl_3 ohne Lösungsmittel zur Darstellung von $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ muß man das feste Reaktionsgemisch auf ungefähr 700°C erhitzen, um eine ausreichende $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ -Ausbeute zu erhalten ¹⁶⁾! Das beruht darauf, daß der Dampfdruck von sich anfangs bildendem $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ durch Komplexbildung zwischen schon entstandenem $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ und noch nicht umgesetzten LiBH_4 , bzw. bereits gebildetem LiCl herabgesetzt wird. Bei erhöhter Temperatur zerfällt der Komplex unter Abscheidung von LiX :



($\text{M} = \text{Li, Na, K}$ und $\text{X} = \text{Cl, F, BH}_4$) .

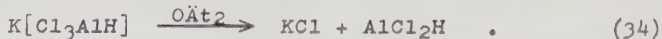
Der $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ -Dampfdruck nimmt mit wachsendem Radius von M über dem Reaktionsgemisch ab ¹⁶⁾. Wir deuten diesen Effekt so, daß die Komplexstabilität in Richtung $\text{Li} \rightarrow \text{K}$ wächst, weil das Kation weniger Einfluß auf die Stabilität des Anions nimmt. Mit größer werdendem Kation wird die Ausbeute an $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ daher kleiner, und eine andere Zersetzung des Komplexes tritt mehr in den Vordergrund:



Solche Hydridoaluminat wurden später auch in Äther gefunden ³²⁾. Dabei kann $\text{X} = \text{H, Cl}$ oder BH_4 sein.

Bekanntlich erhält man reines $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ nicht mehr, wenn man die Reaktion von AlCl_3 mit LiBH_4 in Äther durchführt. Als Ursache wurde die Bildung von $\text{Li}[\text{ClAl}(\text{BH}_4)_3]$ diskutiert ²¹⁾. In Wirklichkeit bildet sich zuerst ein $[\text{Cl}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]$ -Komplex (vergl. Kapitel BI), dessen Existenz in Äther schon von Nöth ²²⁾ vorausgesagt wurde und später von russischen Autoren ³⁵⁾ bestätigt wurde. Als einziges Alanat, in dem alle drei hier behandelten Liganden (Hydrid, Chlorid und Boranat) vorkommen, wird das Addukt aus AlCl_2H und LiBH_4 in Äther erwähnt ³⁴⁾.

Über die Eigenschaften der reinen Chloroaluminat $\text{AlH}_4\text{-nCl}_n$ finden sich in der Literatur ebenfalls nur wenige Hinweise. Die Verbindung $\text{K}[\text{Cl}_3\text{AlH}]$ wird beschrieben ¹⁰⁷⁾. Sie soll in Äther rasch zerfallen nach



Die entsprechende Natriumverbindung soll garnicht existieren.

Da uns im Zusammenhang mit der Aufklärung der Zersetzungsmechanismen des Brown'schen Hydroborierungsreagens nur die Existenz und Stabilität der Komplexreihe $\text{Na}[\text{Cl}_{4-n}\text{AlH}_n]$ in Diglym interessierte, haben wir auf eine Isolierung der Verbindungen außer für $n=0$ und $n=4$ verzichtet.

BII.2.1. Leitfähigkeitstitrationen von $\text{AlCl}_3, \text{AlCl}_2\text{H}, \text{AlClH}_2, \text{AlH}_3$ mit NaBH_4 in Diglym

Um einen ersten Hinweis auf die Bildung von "Addukten" aus $\text{AlCl}_{3-n}\text{H}_n$ mit NaBH_4 und über deren Stabilität zu erhalten,

wurden zusätzlich zur bereits beschriebenen $\text{AlCl}_3/\text{NaBH}_4$ -Leitfähigkeitstitration (S.8) auch die Reaktionen von Cl_2AlH , ClAlH_2 und AlH_3 mit NaBH_4 in Diglym konduktometrisch verfolgt (Versuch 28,32,37 und 41).

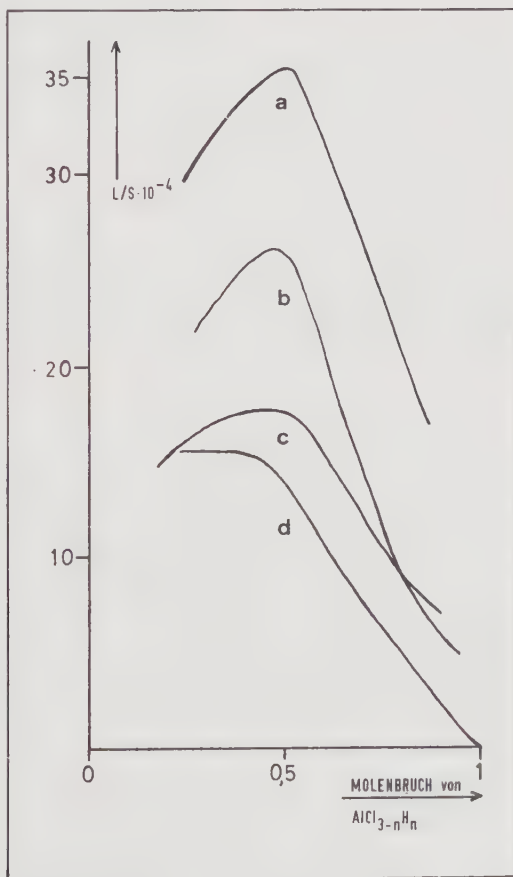
Titrationen mit Nbut_4BH_4 scheiterten an dessen zu geringer Löslichkeit in Diglym.

In allen vier Fällen liegt beim Verhältnis $\text{AlCl}_{3-n}\text{H}_n : \text{NaBH}_4 = 1 : 1$ ein Extremwert (oder Plateau) vor (vergl. Abb.XI).

Abb.XI: Leitfähig-
keitstitra-
tion von $\text{AlCl}_{3-n}\text{H}_n$
mit NaBH_4 in DG (L=
Leitfähigkeit):

- a) $\text{AlCl}_3/\text{NaBH}_4$,
- b) $\text{AlCl}_2\text{H}/\text{NaBH}_4$,
- c) $\text{AlClH}_2/\text{NaBH}_4$,
- d) $\text{AlH}_3/\text{NaBH}_4$.

(Vergl. hierzu die
Versuche 28,32,37,41).



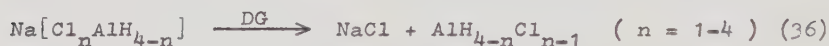
Aus der Lage des Extremwertes darf man nicht unbedingt auf die Stabilität des jeweiligen Komplexes schließen, da bekanntlich die Form von Leitfähigkeitstitrationskurven entscheidend von der Leitfähigkeit der einzelnen Komponenten und des Komplexes abhängt. Im Falle der $\text{NaBH}_4/\text{AlH}_3$ -Titration unterscheiden sich die Leitfähigkeiten von NaBH_4 und $\text{Na}[\text{H}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]$ offensichtlich nicht so stark wie in den andern Fällen (unterste Kurve in Abb. XI).

BII.2.2. $\text{Na}[\text{Cl}_{4-n}\text{AlH}_n]$ in Diglymlösung

NaAlH_4 erhielten wir aus Diglym als wachsartiges Produkt der Zusammensetzung $\text{NaAlH}_4 \cdot 1 \text{ DG}$ (Versuch 19). Die entsprechenden Chloroalanate in Diglymentstand bei der Umsetzung von NaAlH_4 mit der berechneten HCl -Gasmenge nach folgendem Schema ($n=1-4$):



NaAlCl_4 wurde aus Diglym wie NaAlH_4 als 1:1-Solvat isoliert (Versuch 20). Da in diesem Zusammenhang lediglich interessiert, wie stabil die gemischten Chloroalanate gegen eine Zersetzung im Sinne von



sind, haben wir nur das Verhalten der Lösungen untersucht. Aus dem gleichen Diglymgehalt von NaAlCl_4 und NaAlH_4 kann abgeleitet werden, daß auch die gemischten Produkte nur als 1:1 DG-Addukte vorliegen. Bei allen Umsetzungen, außer der von NaAlH_4 und NaAlCl_4 , trat in Diglym sofort eine leichte Trübung auf; NaAlH_4 erwies sich als in Diglym beständig, NaAlCl_4 -Lösungen färbten sich langsam gelb, blieben jedoch klar. Die Analysendaten aller Lösungen entsprachen den Umsetzungen nach (35). Bilden sich die Komplexe nicht quantitativ, so muß NaCl ausfallen.

Erhitzt man die Lösungen 1/2 Stunde auf 100°C , so verstärken sich die Trübungen ganz erheblich, und es setzt sich mit sinkendem Chlorgehalt der Alanate mehr NaCl ab. Während eine NaAlCl_4 -Lösung unter diesen Bedingungen nur wenig NaCl ab-

scheidet, fällt aus $\text{Na}[\text{Cl}_3\text{AlH}]$ - und $\text{Na}[\text{Cl}_2\text{AlH}_2]$ -Lösungen deutlich mehr, aber stets reines NaCl aus. Im Falle des $\text{Na}[\text{ClAlH}_3]$ besteht der Niederschlag aus NaCl und AlH_3 . Damit ist qualitativ festgestellt, daß Chloroalanate in Diglym nur metastabil sind und bei Zuführung von genügend Aktivierungsenergie unter Abscheidung von NaCl zerfallen! (Vergl. Versuch 88)!

Von den Nbut_4 -Alanaten wurde nur das $\text{Nbut}_4\text{AlH}_4$ hergestellt und zwar als Ausgangsprodukt zur Synthese gemischter Chloroboranatoalanate⁵⁶⁾ (Versuch 21).

BII.2.3. $\text{Na}[\text{Cl}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]$ und $\text{Nbut}_4[\text{Cl}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]$

Obwohl der Komplex $\text{Na}[\text{Cl}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]$ stets im Gemisch mit den Ausgangskomponenten vorliegt, kann man versuchen, ihn in fester Form zu erhalten (Versuch 22). Es wurden dabei beträchtliche Mengen B_2H_6 frei. Diese scheinbare Diskrepanz bei Vergleich mit der Umsetzung 3 NaBH_4 mit 1 AlCl_3 - (Kapitel BI.6) (20 Mol% des eingesetzten NaBH_4 werden als BH_3 frei im Gegensatz zu 3 Mol% in Kap. BI.6) - läßt sich leicht begründen; denn das Lösungsmittel wurde hier 7 Stunden, im Fall der fraktionierten Fällung nur 3,5 Stunden abgezogen. Auch eine weitere Differenz ist erklärbar: Bei der Umsetzung



entstand im Gegensatz zu der nach Kapitel BI.6 bei 110°C nicht alles Bor als Diboran, sondern nur 24 Mol%. Das zurückgebliebene Bor war ^{11}B -KMR-spektrographisch nicht zu erfassen. Bei der Umsetzung 1:3 hatte sich eine beträchtliche Menge NaB_2H_7 gebildet, weil vor der fraktionierten Fällung durch die hohe NaBH_4 -Konzentration die Komplex-Bildung und damit die Diboranat-Bildung gefördert worden war. In dem 1:1-Ansatz lagen natürlich andere Bedingungen vor. Mutmaßlich setzte sich hier das noch vorhandene NaBH_4 mit Alan und Diglym bei 110°C zu Polymeren um.

Nach 7-stündigem Trocknen der 1:1-Mischung aus AlCl_3 und NaBH_4

in Diglym bei 25°C fiel ein glasiges Produkt der Summenformel $\text{Na}_{1,00}\text{Al}_{1,00}\text{Cl}_{2,94}\text{B}_{0,72}\text{H}_{3,00} \cdot 1,96 \text{ DG}$ an. Wir schließen aus diesen Daten, daß eine Zersetzung des $[\text{Cl}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]$ -Komplexes schon vor Bildung eines stöchiometrischen Diglym-Adduktes in seiner hochviskosen Lösung stattfindet. Spektrographische Untersuchungen sollten also nur mit dem Öl durchgeführt werden.

Um zu prüfen, ob bei der 1:1-Umsetzung von AlCl_3 mit NaBH_4 Produkte wie $\text{AlCl}_{3-n}(\text{BH}_4)_n$ zu berücksichtigen sind, setzten wir AlCl_3 mit NaBH_4 in Benzol um, Chloroaluminiumboranate müßten dabei wegen ihrer beträchtlichen Löslichkeit in die Benzolphase übergehen (Versuch 23).



In der Benzollösung war jedoch kein Bor und kein Aluminium(!) nachzuweisen*. Somit kann die Bildung von Chloroaluminiumboranaten ausgeschlossen werden. Da die Benzolsuspension von NaBH_4 ihr Aussehen bei Zusatz von AlCl_3 deutlich veränderte und der daraus isolierte Feststoff stark nach B_2H_6 roch - Zersetzung des Komplexes $\text{Na}[\text{Cl}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]$ eventuell über NaB_2H_7 zu B_2H_6 -, und da schließlich bei dessen Lösung in Diglym ein ^{11}B -KMR-Spektrum erhalten wurde, das dem von gealtertem Brown'schen Hydroborierungsagens entspricht (Abb. XII, S. 45 im Vergleich zu Abb. VI), kann man schließen, daß verschiedene Lösungsmittel die Gleichgewichtseinstellungen zwischen AlCl_3 und NaBH_4 beeinträchtigen, nicht jedoch andere Reaktionen bewirken. Es kann hier also bereits vorweggenommen werden: Der Lösungsmiteleinfluß bzgl. des Reaktionsmechanismus bei Reaktion von AlCl_3 mit NaBH_4 ist nur sekundärer Art (BIV).

* Da der Al-Nachweis auch nach längerer Reaktionsdauer (Rührdauer) negativ ausfiel, nehmen wir an, daß AlCl_3 entweder primär als $\text{Al}_2\text{Cl}_6 \cdot \text{BH}_4^-$ absorbiert wird, ein Vorgang, der in ÖAt₂ rückgängig gemacht werden kann oder daß AlCl_3 sich bereits vollständig in $\text{Na}[\text{Cl}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]$ oder in einen der sich auch in Diglym fast quantitativ bildenden $[\text{AlCl}_{3-n}\text{H}_n(\text{BH}_4)]^-$ -Komplexe (s.u.) umgewandelt hatte.

Beim Einengen des in Diglym gelösten Produkts erhält man eine Substanzmischung, die der Summenformel $\text{Na}[\text{Cl}_3\text{Al}(\text{BH}_4)] \cdot \sim 2 \text{ DG}$ entspricht (Versuch 23).

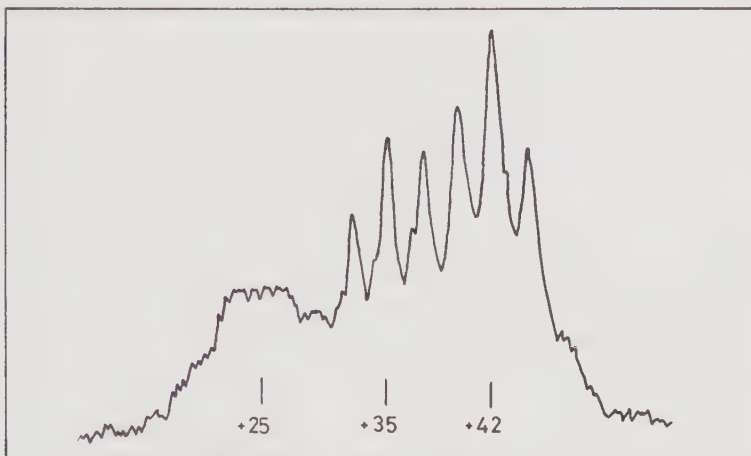
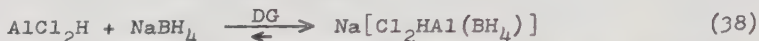


Abb. XII: ^{11}B -KMR-Spektrum einer 1:1-Mischung aus AlCl_3 und NaBH_4 , die in Benzol frisch dargestellt und nach Entfernen der Benzolphase in Diglym gelöst wurde. Zahlenangaben in ppm (Standard $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$).

Die 1:1-Umsetzung von Nbut_4BH_4 mit AlCl_3 in Benzol resultiert in der Abscheidung eines viskosen, farblosen, schweren Öls. Im überstehenden Benzol kann weder Bor noch Aluminium nachgewiesen werden (vergl. S. 44). AlCl_3 selbst löst sich gut in Benzol. Offensichtlich reagiert es weitgehend vollständig mit dem Boranat. Das nach Waschen mit Pentan erhaltene Öl besitzt die Zusammensetzung $\text{Nbut}_4\text{Cl}_3\text{AlBH}_4$ und ist fast frei von Lösungsmittel. Fügt man Diglym hinzu, so verändert sich das Öl nicht, d.h. es sondert kein Nbut_4BH_4 ab. Das ^{11}B -KMR-Spektrum zeigt nur ein einziges Quintett bei +35,7 ppm (Öl aus Diglym); das schwere Öl aus Benzol ergibt ein Quintett bei +33,5 ppm (Versuch 29).

BII.2.4. $\text{Na}[\text{Cl}_2\text{HAL}(\text{BH}_4)]$ und $\text{Nbut}_4[\text{Cl}_2\text{HAL}(\text{BH}_4)]$

Die Leitfähigkeitstitration von AlCl_2H mit NaBH_4 legt die Bildung eines 1:1-"Adduktes" nahe (Abb.XI). Der präparative Ansatz (Versuch 31) nach



führte zu einem weißen, klebrigsten Produkt der Zusammensetzung $\text{Na}[\text{AlCl}_2\text{H}(\text{BH}_4)] \cdot 1,95 \text{ DG}$. Es fiel dabei auf, daß sich NaBH_4 über seine Sättigungskonzentration hinaus rascher als bei der Umsetzung mit AlCl_3 in Diglym auflöste. Tatsächlich entsteht das Produkt vollständig. Das Gleichgewicht liegt also ganz auf der Seite des Komplexes. Zugabe von überschüssigem NaBH_4 (Versuch 34) hat keinen merklichen Effekt. Interessante Informationen erhält man, wenn man das ^{11}B -KMR-Spektrum des 1:1-Gemisches nach Zusatz von weiterem NaBH_4 zeitlich verfolgt (Versuch 34). Das dem Komplex zugeordnete Quintett bei +37,1 ppm (Versuch 31) macht dann einem unaufgelösten Austauschsignal bei +41 ppm (Signallage für ionisches Boranat) und einem Quartett bei +25 ppm Platz, und zwar entsteht mit wachsender NaBH_4 -Konzentration in Lösung die das Quartett erzeugende Verbindung (Signallage und -gestalt von NaB_2H_7). Ein zugehöriges Spektrum ist in Abb.XIII auf Seite 48 abgebildet.

Wir deuten diesen Zusammenhang so:

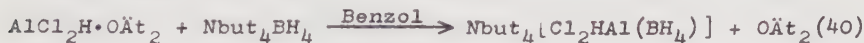
Der Komplex $\text{Na}[\text{Cl}_2\text{HAL}(\text{BH}_4)]$ ist thermodynamisch instabil. Er zerfällt mit Hilfe des nach (38) im Gleichgewicht stehenden NaBH_4 langsam oder unter Mitwirkung von zusätzlich anwesendem NaBH_4 rascher nach einer Reaktion 2.Ordnung ($\text{S}_\text{N}2$):



Die Reaktion des Komplexes mit der schwächeren, aber im Überschuß vorliegenden Base DG ist wegen der hohen Affinität des BH_3 zum BH_4^- zu vernachlässigen. Auf die Analogie zum System $\text{AlCl}_3/\text{NaBH}_4$ sei hingewiesen. Da NaBH_4 in Gegenwart von NaB_2H_7 ein Signal mit vergleichsweise kleinem "Austauschanteil" ergibt (vergl. Abb.VI), dominiert der Austausch zwischen BH_4^- und dem $[\text{Cl}_2\text{HAL}(\text{BH}_4)]^-$ -Komplex (s. Abb.XIII b.). Beim

Lösen von $\text{Na}[\text{Cl}_2\text{Al}(\text{BH}_4)]$ in Diglym tritt nach einiger Zeit Zersetzung ein, wie das ^{11}B -KMR-Spektrum lehrt (s. Versuch 31 und Abb. XIII. Vergleiche auch Kapitel BIII).

$\text{Nbut}_4[\text{Cl}_2\text{HAL}(\text{BH}_4)]$ ließ sich nach



darstellen. Die Benzolsuspension ging in ein Öl über, das beim "Trocknen" fest wurde. Es besaß im Gegensatz zum Na^+ -Salz keinen merklichen B_2H_6 -Dampfdruck. Der koordinierte Äther im $\text{AlCl}_2\text{H} \cdot \text{OÄt}_2$ wurde quantitativ verdrängt:



Im ^{11}B -KMR-Spektrum dieser Verbindung, die sich nach Zugabe von Benzol wieder in ein Öl verwandelt, erscheint ein einziges Quintett, was auf einen Komplex mit hoher Bildungskonstante schließen läßt.

BII.2.5. $\text{Na}[\text{ClH}_2\text{Al}(\text{BH}_4)]$ und $\text{Nbut}_4[\text{ClH}_2\text{Al}(\text{BH}_4)]$

$\text{Na}[\text{ClH}_2\text{Al}(\text{BH}_4)]$ wurde nach



erhalten. Das farblose, geruchslose, wachsartige Produkt, das nach Einengen* erhalten wurde (Versuch 36), hatte die Zusammensetzung $\text{Na}[\text{ClH}_2\text{Al}(\text{BH}_4)] \cdot 1,39 \text{ DG}$. Das ^{11}B -KMR-Spektrum zeigt nur eine Sorte BH_4 an. Somit liegt das Gleichgewicht (42) ganz auf der rechten Seite. Die zeitabhängige Beobachtung des ^{11}B -KMR-Spektrums dieser Verbindung in Diglym zeigt, daß wie im Fall der 1:1-Systeme $\text{AlCl}_3/\text{NaBH}_4$ und $\text{AlCl}_2\text{H}/\text{NaBH}_4$ Diboranat gebildet wird, insgesamt jedoch erheblich weniger, bezogen auf denselben Zeitraum von 20 Tagen. (Daten in Versuch 36, Spektrum in Abb. XIV, S. 48) !

Auch bei der Umsetzung von Nbut_4BH_4 mit $\text{AlClH}_2 \cdot \text{OÄt}_2$ entsteht eine 1:1-Verbindung, wobei die stöchiometrische Äthermenge freigesetzt wird :

* Hier wie in allen andern Fällen wurde nur bis zum Beginn des Gasens eingengt!

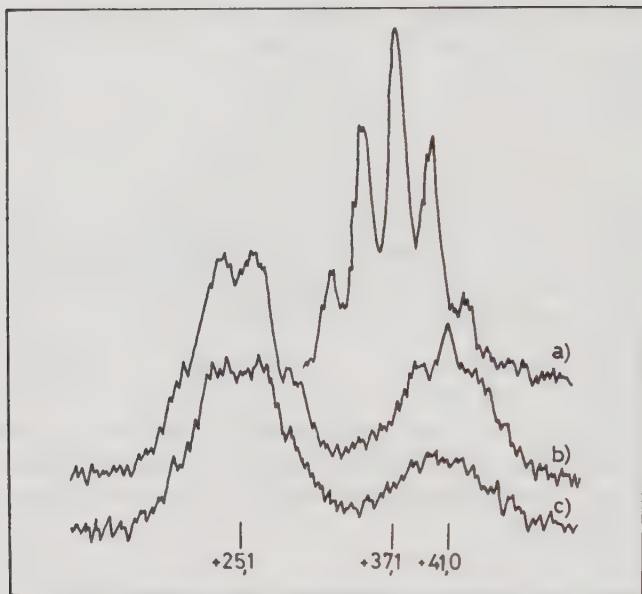


Abb.XIII: ^{11}B -KMR-Spektrum von $\text{Na}[\text{Cl}_2\text{HA1}(\text{BH}_4)]$ in Diglym; a) frische Lösung, b) Lösung nach Zusatz von festem NaBH_4 (1:1, vergleiche Versuch 34) nach 10 Tagen bei 25°C , c) Lösung nach 20 Tagen bei 25°C ohne NaBH_4 -Zusatz (Versuch 31). Zahlenangaben in ppm, Standard $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

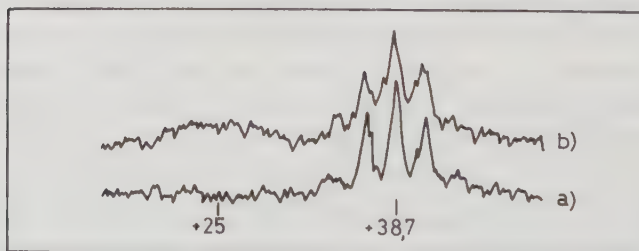
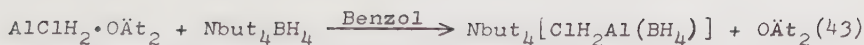


Abb.XIV: ^{11}B -KMR-Spektrum einer Lösung von $\text{Na}[\text{ClH}_2\text{Al}(\text{BH}_4)]$ in Diglym; a) frische Lösung, b) Lösung nach 20 Tagen bei 25°C (vergleiche Versuch 36). Zahlenangaben in ppm, Standard $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.



Das Produkt zerfließt bei Temperaturen $> 25^\circ\text{C}$ oder beim Mischen mit Benzol zu einem farblosen Öl. Auch hier deuten die ^{11}B -KMR-Daten (Versuch 38) auf eine hohe Komplexbildungskonstante hin (ein einziges Quintett).

BII.2.6. $\text{Na}[\text{H}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]$ und $\text{Nbut}_4\text{H}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]$

Wie aus der Leitfähigkeitstitrationskurve in Abb.XI (S.41) hervorgeht, tritt bei der Umsetzung von AlH_3 mit NaBH_4 in Diglym kein Maximum beim Molverhältnis 1:1 auf. Wohl aber steigt die Leitfähigkeit von NaBH_4 wesentlich stärker an als bei der Vergleichstitration ohne AlH_3 (Abb.I, S.9). Somit entsteht gemäß



ein 1:1-"Addukt", das jedoch allmählich unter Abscheidung von $(\text{AlH}_3)_n$ zerfällt:



Die Polymerisationstendenz von AlH_3 hebt die Komplexbildungstendenz also auf. Daß im frisch eingeeengten öligen Diglym-Addukt der Summenformel $\text{NaAlH}_3\text{BH}_4 \cdot 1,2 \text{DG}$ (zu Beginn des Gases) tatsächlich ein loser Komplex vorliegt, beweisen die IR- und ^{27}Al -KMR-Spektren, die sich deutlich von denen der Ausgangskomponenten unterscheiden (Versuch 39). AlH_3 ist in Diglym jedoch so schwach sauer, daß sich seine verzerrende Wirkung auf das Boranation im ^{11}B -KMR-Spektrum nicht bemerkbar macht. Dieses verändert sich innerhalb von 20 Tagen daher nicht wesentlich, obwohl zunehmend polymerer Aluminiumwasserstoff ausfällt. Das ölige Produkt selbst wird bei Temperaturen $< 25^\circ\text{C}$ fest und entwickelt auch bei Erwärmen kein Diboran.

Ähnliche Ergebnisse erhält man bei dem Versuch, $\text{Na}[\text{H}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]$ aus NaBH_4 und AlH_3 herzustellen. Hier scheint die Komplexbildung stärker gehemmt zu sein (Versuch 40).

Die Darstellung von $\text{Nbut}_4[\text{H}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]$ erfolgte aus $\text{Nbut}_4\text{AlH}_4$ mit Hilfe von Diboran nach Versuch 42 :



Auch hier ergaben sich aus IR- und ^{27}Al -KMR-Daten Hinweise auf eine, wenn auch schwache Wechselwirkung zwischen AlH_3 und $\text{Nbut}_4\text{AlH}_4$. Das isolierte 1:1-"Addukt" entwickelte kein Diboran und war von wachsartiger Konsistenz.

BII.2.7. $\text{Na}[\text{Cl}_2\text{Al}(\text{BH}_4)_2]$ und $\text{Nbut}_4[\text{Cl}_2\text{Al}(\text{BH}_4)_2]$

$\text{Na}[\text{Cl}_2\text{Al}(\text{BH}_4)_2]$ wurde in Diglym durch folgende Reaktion hergestellt:

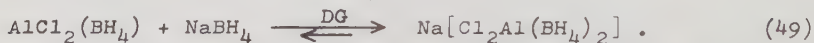


Die Bestimmung des nicht verbrauchten, im Überschuß zugegebenen Diborans bestätigte den Ablauf der Reaktion nach (47). Das nach dem Einengen stark nach B_2H_6 riechende, klebrige Wachs hatte die Zusammensetzung $\text{NaCl}_2\text{Al}(\text{BH}_4)_2 \cdot 2,2 \text{ DG}$ (siehe Versuch 43). Den Spektraldaten zufolge war der Komplex weitgehend vollständig entstanden (Gegensatz zur Bildung von $\text{Na}[\text{Cl}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]$). Allerdings bildet sich auch etwas B_2H_7^- nach folgendem Schema mit dem im Gleichgewicht vorhandenen NaBH_4 :



Nach dieser oder einer ähnlichen Reaktion entsteht im Laufe der Zeit mehr und mehr Diboranat.

Die Synthese von $\text{Na}[\text{Cl}_2\text{Al}(\text{BH}_4)_2]$ gelang auch nach



Bei Vergleich der Umsetzung $\text{AlCl}_3 + \text{NaBH}_4$ (12) mit (49) läßt sich mit Hilfe der Gleichgewichtseinstellung feststellen, daß AlCl_3 in Diglym offenbar schwächer sauer ist als $\text{AlCl}_2(\text{BH}_4)$.

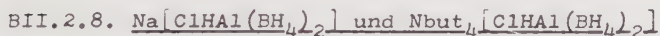
Die Umsetzung von AlCl_2H mit NaB_2H_7 führt - wenigstens nach kurzer Zeit - nicht zur Bildung des Komplexes (Versuch 71).

Die Spektraldaten aus Versuch 43 zeigen an, daß Zusatz von NaBH_4 zur Lösung des Komplexes in Diglym die Diboranatbildung fördert.

$\text{Nbut}_4[\text{Cl}_2\text{Al}(\text{BH}_4)_2]$ (vergl. Versuch 44) wurde nach



dargestellt. Überschüssiges Diboran addiert sich nicht an $\text{Al}(\text{BH}_4)$ -Gruppierungen. Das wachsartige, kaum nach B_2H_6 riechende Salz bildet sich quantitativ. Es zerfällt langsam; dabei entsteht Diboranat (Versuch 44).



$\text{Na}[\text{ClHAL}(\text{BH}_4)_2]$ resultiert bei der Umsetzung von Natriumchloroboranoalanat mit der stöchiometrischen Menge Diboran gemäß

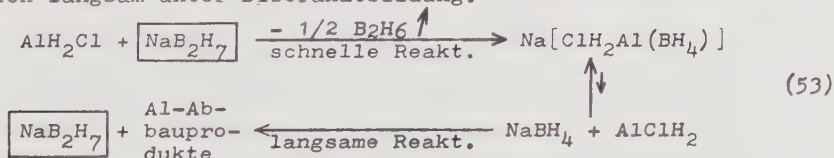


Nach Abziehen von Diglym aus der Lösung bleibt ein weißes Festprodukt der Zusammensetzung $\text{Na}[\text{ClHAL}(\text{BH}_4)_2] \cdot 1,52 \text{ DG}$ zurück, welches bei 35°C unter Aufweichung zu gasen beginnt, im Vergleich zu $\text{Na}[\text{Cl}_2\text{Al}(\text{BH}_4)_2]$ jedoch nur einen geringen Diboran-Dampfdruck bei Raumtemperatur besitzt. Im Laufe der Zeit tritt in immer stärkerem Maße NaB_2H_7 in der Diglymlösung des Komplexes auf, was eine Zersetzung formal nach $\text{Na}[\text{ClHAL}(\text{BH}_4)_2] \rightarrow \text{NaB}_2\text{H}_7 + \text{AlClH}_2$ anzeigt. Bei der Umsetzung von AlClH_2 mit NaB_2H_7 (1:1) in Diglym entsteht umgekehrt jedoch kein $\text{Na}[\text{ClHAL}(\text{BH}_4)_2]$, obwohl dessen Bildung auf den ersten Blick hin möglich sein sollte.

Folgende Reaktion findet statt:



Hier liegt ein interessantes System vor, in welchem eine Substanz (NaB_2H_7) zerstört und anschließend wiedergebildet wird; denn das intermediär gebildete $\text{Na}[\text{ClH}_2\text{Al}(\text{BH}_4)]$ zersetzt sich langsam unter Diboranatbildung:



Das anfangs rasch zerstörte Diboranat wird in einer langsamen thermodynamisch kontrollierten Reaktion wiedergebildet, weil die Abbauprodukte des AlClH_2 energetisch günstiger als AlClH_2

sind (vergl. Abb.XIV; Näheres über die Abbauprodukte s.w.u.).

Nbut₄[ClAl(BH₄)₂] erhält man nach Versuch 46 :



Es fällt als Öl an, das bei -25°C langsam zu einem farblosen Wachs erstarrt.

BII.2.9. Na[H₂Al(BH₄)₂] und Nbut₄[H₂Al(BH₄)₂]

In Versuch 47 ist die Darstellung von Na[H₂Al(BH₄)₂] beschrieben. Es entsteht nach



Das aus der Lösung isolierte klebrige, wachsartige Produkt hat die Zusammensetzung Na[H₂Al(BH₄)₂]·0,9 DG. Im Gegensatz zu den Chloroboranoalanoaten bildet sich auch nach 20 Tagen kein NaB₂H₇!

Entsprechend nimmt Nbut₄AlH₄ in Benzol Diboran auf. Nbut₄[H₂Al(BH₄)₂] fällt dabei als Öl an, welches sich langsam in ein zähes Wachs umwandelt. Es besitzt keinen merklichen Diborandampfdruck.

BII.2.10. Na[ClAl(BH₄)₃] und Nbut₄[ClAl(BH₄)₃]

Na[H₂ClAl(BH₄)] in Diglym-Lösung nimmt Diboran quantitativ auf (Versuch 49) :



Die Komplexverbindung fällt als weißes, festes Produkt der Zusammensetzung Na[ClAl(BH₄)₃]·1,24 DG an. Sie zersetzt sich schon bei Raumtemperatur unter B₂H₆-Abspaltung. Das ¹¹B-KMR-Spektrum belegt die quantitative Bildung des Komplexes.

In Versuch 50 ist die Darstellung des Nbut₄⁺-Salzes nach dem gleichen Schema - nur in Benzol statt in Diglym - beschrieben. Im Gegensatz zum Na⁺-Salz hat dieses nur einen geringen Diborandampfdruck.

Die Darstellung von Na[ClAl(BH₄)₃] aus NaCl und Al(BH₄)₃ in Diglym (und OÄt₂) nach Versuch 30 scheiterte, und zwar nicht

etwa wegen der Schwerlöslichkeit von NaCl in diesem Lösungsmittel, sondern weil eine andere interessante Reaktion (Bildung von Diboranat) stattfand. Dieser Sachverhalt wird in Kapitel BV eingehender behandelt.

BII.2.11. Na[HAL(BH₄)₃] und Nbut₄[HAL(BH₄)₃]

Nach



wurde in Versuch 51 das Natrium-triboratoalanat hergestellt. Der B₂H₆-Dampfdruck des hochviskosen Öls ist klein. Erhalten wurde ein Solvat Na[HAL(BH₄)₃] · 2,13 DG. Das ¹¹B-KMR-Spektrum bestätigt die vollständige Bildung des Komplexes. Er zersetzt sich langsam unter Bildung eines anderen Boranats wahrscheinlich nach



Diese Reaktion erklärt, warum kein NaB₂H₇ entsteht.

Offenbar sind nur die Boratoalanate und nicht die Boranatoalane in der Lage, B₂H₇⁻ zu bilden, da in jenen die Anwesenheit von ionischem Boranat zumindest in kleinen Mengen gesichert ist. Die Diboranatbildung wurde in reinen AlCl_mH_n(BH₄)_p-Verbindungen (m+n+p=3) demzufolge nie beobachtet! Eine Disproportionierung, von z.B. Al(BH₄)₃ in Al(BH₄)₂⁺ + BH₄⁻, die mit Hilfe der Kernresonanzspektrographie erkannt werden müßte, scheidet also aus.

Das Nbut₄⁺-Salz läßt sich in Analogie zur Na⁺-Verbindung als viskoses Öl, schließlich als weißes Wachs ohne merklichen Diborandampfdruck erhalten (Versuch 52).

BII.2.12. M[Al(BH₄)₄], M = Li, Na, Nbut₄

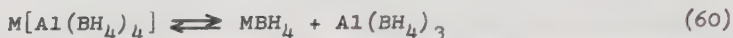
Durch Umsetzung der entsprechenden Alanate mit Diboran entstanden die Komplexe als ölig-wachsartige, weiße Produkte, die (rascher beim Erwärmen) nur langsam Diboran freigaben:



In allen Fällen erfolgte die Umsetzung vollständig. Die er-

haltenen Komplexe fielen als $\text{Na}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4] \cdot 1,83 \text{ DG}$,
 $\text{Li}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4] \cdot 2,1 \text{ DG}$ und als $\text{Nbut}_4[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$ an.

Ein Einfluß des Kations auf die Gleichgewichtseinstellung



konnte nicht festgestellt werden, da die Gleichgewichte den ^{11}B -KMR-Daten zufolge alle sehr stark auf der Komplexseite liegen (Versuche 53,54,55).

BII.2.13. NaB_2H_7 und $\text{Nbut}_4\text{B}_2\text{H}_7$

NaBH_4 addiert in Diglym nach Versuch 56 rasch fast genau die stöchiometrische Menge Diboran zur Bildung von NaB_2H_7



beim Einengen solcher Lösungen wird das aufgenommene Diboran wieder frei und NaBH_4 bleibt zurück¹⁰⁴⁾. Reine NaB_2H_7 -Lösungen ergeben ein ^{11}B -KMR-Spektrum, das aus einem breiten, schlecht aufgelösten Quartett bei ungefähr +25 ppm besteht, die Kopplungskonstante beträgt ungefähr 100 - 105 Hz (Abb.XV)¹⁰⁴⁾. Die Diboranatlösung ist thermodynamisch nicht stabil: Es bildet sich NaB_3H_8 und NaBH_4 in einer kinetisch stark gehemmten Reaktion¹⁰⁴⁾. Aus der Tabelle in Versuch 56 ist deutlich zu erkennen, daß die Bildungsgeschwindigkeit von NaB_3H_8 bei 25°C höher ist als bei -20°C und daß in erster Näherung folgender Bildungsprozess abläuft:



(Vergl. Abb.XV)! Diese Reaktion verläuft also kinetisch gehemmt, was ihre lange Reaktionsdauer begründet. Nach Gaines et. al.¹⁰⁴⁾ erfolgt die Triboranatentwicklung bei 100°C aus NaBH_4 und B_2H_6 in Diglym schon innerhalb weniger Stunden.

Nbut_4BH_4 setzt sich als Öl in Benzol mit B_2H_6 rasch unter Bildung von $\text{Nbut}_4\text{B}_2\text{H}_7$ fast vollständig um. Das anfangs ölige Produkt wandelt sich nach Entfernen von restlichem Benzol in ein trockenes, weißes Pulver um, welches mit Benzol wieder zu einem Öl reagiert (Versuch 57)¹⁹⁾. Dieses Öl ist sowohl in Benzol wie auch in Äthern schwerlöslich.

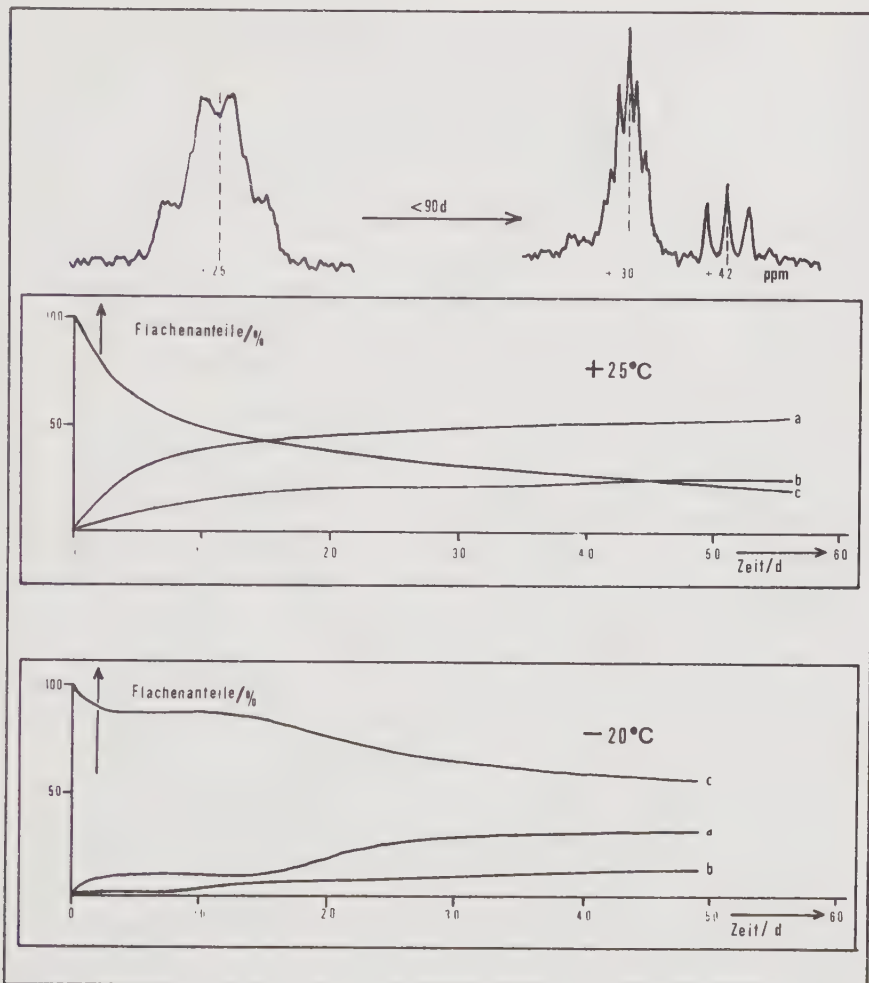
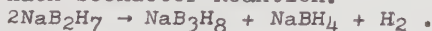


Abb. XV: Umwandlung von NaB_2H_7 in NaB_3H_8 in DG!

OBEIN: ^{11}B -KMR-Spektrum einer NaB_2H_7 -Lösung in DG ($\delta^{11}\text{B} = +25$ ppm (100 Hz) und seine Umwandlung in ein Nonett bei +30 ppm (32 Hz) und ein Quartett bei +41,8 ppm (81 Hz) nach beendeter Reaktion.



MITTE und UNTEN: Veränderung der Flächenanteile der Gesamtspektrumsfläche (auf 100 normiert) in Abhängigkeit von der Zeit bei +25°C und -20°C bei Ablauf obiger Reaktion, Meßreihe siehe Versuch 56.

a = Fläche des NaB_3H_8 -Nonettes b = Fläche des NaBH_4 -Quintettes
c = Fläche des NaB_2H_7 -Quartettes.

BII.2.14. B₂H₆-Lösungen in verschiedenen Äthern

Bisher ist die Lösung von Diboran in Diglym nie näher diskutiert worden : Es wurde daher untersucht, wie sich Diboran in Diglym und im Vergleich dazu in andern Äthern verhält. Die rascheste Information versprach eine ¹¹B-KMR-Untersuchung von B₂H₆-Lösungen. Nach den ¹¹B-KMR-Daten, die im Versuch 16 zusammengetragen sind und nach den Spektren, die in Abb.XVI, Seite 57 dargestellt sind, reagiert B₂H₆ mit THF unter Dissoziation¹⁰⁸⁾



In OÄt₂ hingegen findet diese Dissoziation in BH₃ nicht merklich statt⁸¹⁾. Möglicherweise entsteht ein schwaches B₂H₆·OÄt₂-Addukt. Der Literatur entsprechend sieht man im ¹¹B-KMR-Spektrum bei Raumtemperatur nur ein breites Signal, welches sich bei Erwärmung in ein Septett aufspaltet - alle Wasserstoffatome werden von den beiden Boratomen wegen raschen Austauschs als gleichwertig angesehen - , und das sich bei Abkühlen seiner Lösung in ein Triplett von Triplets umwandelt - endständige und Brückenwasserstoffatome tauschen nur langsam aus und werden von den Boratomen daher unterschieden - ⁸¹⁾.

Für Lösungen von Diboran in Diglym fanden wir ein Signal, das seiner Lage nach (-18,9 ppm) B₂H₆ zuzuordnen ist (vergl. Diboran in OÄt₂). Zusätzlich lagen bei ungefähr 0 ppm zwei Signale (-4,0 ppm und -1,2 ppm) , die auf ein BH₃-DG-Addukt schließen lassen. Ein ähnliches Spektrum liefern Lösungen von B₂H₆ in Monoglym. Wir deuten diesen Sachverhalt so, daß die Basizität des Diglym gerade noch ausreicht, um B₂H₆ teilweise zu spalten (vergl. Abb. XVI) :



Die Basizität der Lösungsmittel steigt diesen Ergebnissen nach in folgender Reihe



an. Man erkennt ferner, daß B₂H₆ als solches viel schlechter löslich ist als BH₃, da die Löslichkeit in der Reihenfolge der Lösungsmittelbasizität zunimmt!

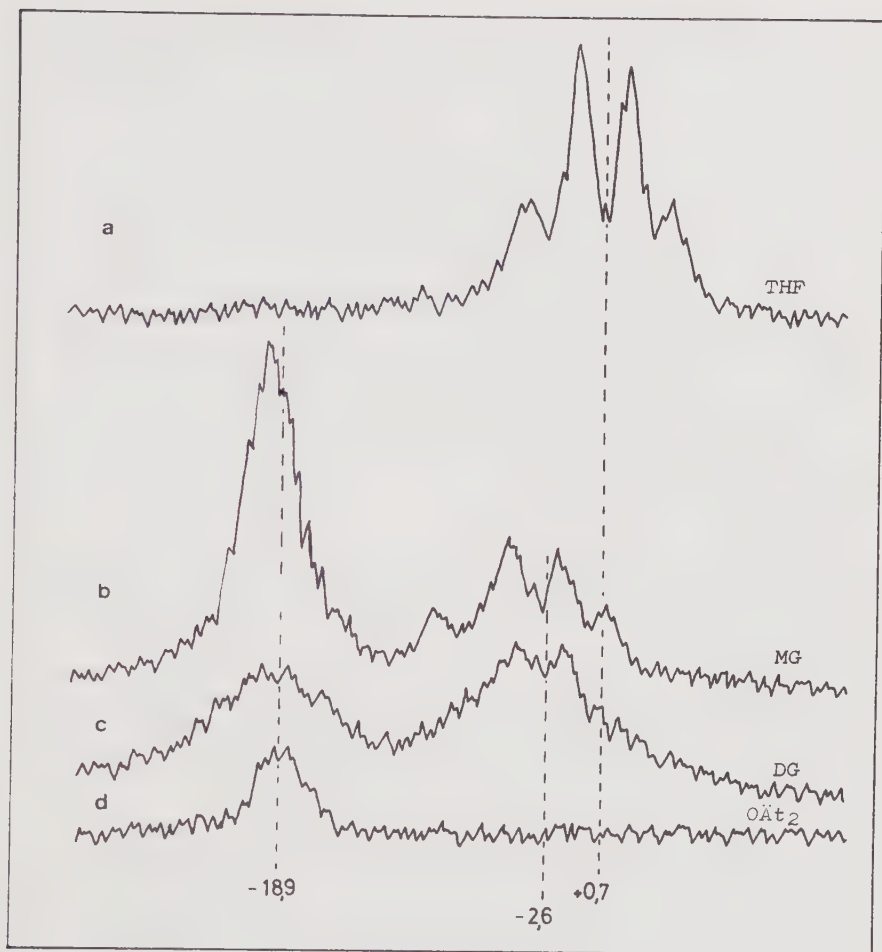


Abb.XVI: ^{11}B -KMR-Spektren von Lösungen aus Diboran in Äthern!
(Zahlenangaben in ppm, Standard $\text{BF}_3 \cdot \text{OAt}_2$).

- a) B_2H_6 in THF (nur $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$),
- b) " " MG (Mischung aus $\text{BH}_3 \cdot \text{MG}$ und B_2H_6),
- c) " " DG (Mischung aus $\text{BH}_3 \cdot \text{DG}$ und B_2H_6),
- d) " " OAt₂ (nur B_2H_6).

(Genaue Meßwerte in Versuch 16).

BII.3. Spektraldaten der Chloroboranoalane und -alanate

Nachdem vorstehend Darstellung und einige Eigenschaften von neuen Boranaten des Aluminiums sowie von Boranoalanoaten beschrieben worden sind, sollen nun die ^{11}B -KMR-, ^{27}Al -KMR- und IR-Spektraldaten zur Strukturdiskussion herangezogen werden. Aus den chemischen Verschiebungen in der ^{11}B -KMR-Spektrographie läßt sich ableiten, ob dem Boranateilchen ionische oder mehr kovalente Eigenschaften zuzuordnen sind¹¹⁰⁾.

^{27}Al -KMR-Daten lassen Aussagen zu, wie "dicht" in den zu betrachtenden Komplexen die magnetische Abschirmung um den Al-Kern ist. Die Größe der chemischen Verschiebung läßt hier Schlüsse über die Ligandenanzahl um das Zentralatom zu¹⁰⁹⁾. Über die IR-Frequenzen der Al-H-, B-H- und Al $\overset{\text{H}}{\text{---}}$ B-Schwingungen lassen sich Aussagen gewinnen über die Stärke dieser Bindungen²¹⁾.

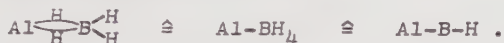
Weil die Problematik auf den ersten Blick sehr komplex und unübersichtlich erscheint, benutzen wir zur Zusammenstellung der Spektraldaten eine "Dreiecksdarstellung" (vergl. S. 58 und folgende). Jedes der in einer Tabelle angedeuteten Dreiecke oder jede Diagonale weist auf eine charakteristische Änderung der Ligandenplatzbesetzung um das Aluminiumatom hin und greift damit ganz bestimmte Zusammenhänge auf, von denen im Folgenden die wichtigsten diskutiert werden.

Aus den im Versuchsteil aufgeführten charakteristischen IR-Banden der B-H-Valenzschwingungen geht hervor, daß bei allen Verbindungen die Boranatgruppe über eine Doppelwasserstoffbrücke mit dem Aluminiumatom verknüpft ist. Je nachdem, wieviele H-Atome des Boranats zur Brückenbildung verwendet werden, ergeben sich nämlich charakteristische Schwingungstypen für die restlichen B-H-Oszillatoren^{21) 106)}.

Lediglich beim $[\text{Cl}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]^-$ überschneiden sich die für eine Doppelwasserstoffbrücke charakteristischen Schwingungen der beiden endständigen H-Atome am Bor - symmetrische und antisymmetrische $\text{B}\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{---}}}$ -Schwingung - mit Schwingungen des ionischen Boranats wegen merklicher Komplexdissoziation (s.o.).

In den folgenden Tabellen II bis IV werden die zwei Wasser-

stoffbrücken der Übersicht halber durch einen einzigen Bindungsstrich dargestellt, es wird außerdem nur ein endständiges H-Atom eingezeichnet:



Die Werte von $\nu_{\text{as}} \text{BH}_2$ und $\nu_{\text{s}} \text{BH}_2$ werden der Einfachheit halber gemittelt:

$$\nu_{\text{BH}_2} = \frac{\nu_{\text{s}} + \nu_{\text{as}}}{2}.$$

IR- und KMR-Daten werden in getrennten Tabellen aufgeführt (Angaben in Wellenzahlen bzw. ppm). Jeweils nur ein Ligand gleicher Sorte wird mit Daten versehen, für die anderen gleichartigen gelten die entsprechenden Werte. Jede Verbindung wird außerdem durch eine Zahl gekennzeichnet, die wir in einem kleinen Bild mit analoger Anordnung neben der eigentlichen Tabelle darstellen.

In Tabelle IIa und IIb sind die Spektraldaten der Verbindungen $\text{AlCl}_m \text{H}_n (\text{BH}_4)_p$ ($m+n+p=3$) in Diglym aufgetragen.

	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl}-\text{Al}-\text{Cl} \\ -116 \\ (-94) \end{array}$
	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{BH}_4-\text{Al}-\text{Cl} \\ 35.0 \quad -104 \\ (-89) \end{array}$
	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{H}-\text{Al}-\text{Cl} \\ -110 \\ (-47) \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{BH}_4 \\ \\ \text{BH}_4-\text{Al}-\text{BH}_4 \\ 33.8 \quad -63 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{BH}_4 \\ \\ \text{BH}_4-\text{Al}-\text{Cl} \\ 33.8 \quad -67 \end{array}$
	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{BH}_4-\text{Al}-\text{Cl} \\ 35.8 \quad -70 \end{array}$
	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{Al}-\text{Cl} \\ -144? \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{BH}_4 \\ \\ \text{BH}_4-\text{Al}-\text{H} \\ 35.7 \quad -75 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{BH}_4-\text{Al}-\text{H} \\ 37.8 \quad -122 \end{array}$
	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{Al}-\text{H} \\ -126 \end{array}$

Tab. IIa:

^{27}Al - und ^{11}B -

KMR-Daten von

$\text{AlCl}_m \text{H}_n (\text{BH}_4)_p$ in Diglym.

Standard $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ bzw.

$\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Angaben in ppm; Kopp-

lungskonstanten s. Versuchsteil.

Alle ^{11}B -KMR-Daten sind positiv. Das kleine Orientierungsdreieck ordnet den entsprechenden Verbindungen im großen Dreieck Zahlen von 1 bis 10 zu.

mit zunehmendem Cl-Gehalt (also nach rechts oben in Tabelle II) ab, die Elektronendichte am Brückenwasserstoff nimmt zu , wird also von B zum Al hin verschoben, d.h. der Boranat-Ligand wird in gleicher Richtung zunehmend polarisiert.

Interpretation: In der Al-H-freien Reihe 1-9-8-7 nimmt die Abschirmung des Al mit zunehmendem Cl-Gehalt ab, das Chlor entzieht dem Aluminium also deutlich mehr Elektronendichte als die Boranatgruppe. Ersetzt man die BH_4 -Gruppen successive durch Wasserstoff (Übergang 1-2-3-4) , so nimmt die Abschirmung des Al-Kerns ebenso ab wie bei zunehmendem Cl-Gehalt; die Abschirmungsabnahme ist sogar stärker als in der Reihe 1-9-8-7 . Der Wasserstoff täuscht also ähnliche Eigenschaften vor wie das Chlor. Bei Vergleich der IR-Frequenzen sieht man, daß folgender Effekt diese Ähnlichkeit bewirken kann. Das Boranat verhält sich von 1-2-3 zunehmend ionogener, wird also schwächer gebunden, weil mehr H-Liganden das Aluminium zunehmend mit Elektronendichte versorgen. Bei 1,9 und 8 ist die BH_4 -Gruppe jedoch stark polarisiert. Mit abnehmender BH_4 -Verzerrung fungiert ein Wasserstoffligand zugleich immer weniger als Elektronendichte-Donor, da die Al-H-Bindungsenergie kleiner wird. Die Boranatgruppe wird erst in Gegenwart von Liganden, die Elektronendichte von Al stark zu sich herüberziehen, zunehmend fähig, Elektronendichte zu liefern, eine Eigenschaft, die sie mehr mit Hydrid als mit Chlorid teilt. Das Bor ist zwar durch seine höhere Elektronegativität in der Lage, dem Al Elektronendichte zu entziehen, ihm aber zugleich in Gegenwart anderer elektronegativer Liganden (BH_4 oder Cl) Elektronendichte aus den Wasserstoffbrücken zurückzuliefern. Um zu entscheiden, ob BH_4 in der Summe seiner Fähigkeiten oder ob Cl in Bindung zum Al elektronegativer ist, betrachten wir Übergänge wie 3-5, 10-6 oder 9-8. In allen diesen Beispielen zeigt sich, daß der gesamte Effekt bei Cl größer ist als bei BH_4 ; allerdings wird wie erwartet der Unterschied kleiner, wenn Al weniger positiviert vorliegt.

In der Chloralanreihe findet man keine gleichmäßige Abschirmungszunahme am Al für den Übergang 7-4. Zwar nimmt die Elek-

tronendichte am Al zunächst zu, wenn das erste Elektronen liefernde H ein Cl ersetzt, wird beim Ersatz des zweiten Cl jedoch wieder kleiner. Wir deuten diese Unregelmäßigkeit über den Lösungsmiteleinfluß von Diglym*. Bezeichnenderweise finden sich nur bei den drei am stärksten mit Cl besetzten Al-Verbindungen zwei ^{27}Al -KMR-Signale; alle Al-Verbindungen liegen normalerweise als 1:1-Ätheraddukte vor**. In Gegenwart von zwei oder drei Cl-Atomen ist offensichtlich das Aluminium so stark positiviert, daß auch Besetzungen wie $\text{R}_2\text{O}-\overset{\text{Al}}{\underset{\text{O}}{\text{Al}}}-\text{OR}_2$ stabil werden und dann das breite Resonanzsignal bei hohem Feld erzeugen. Beim Übergang 6-5*** verschwindet dieses Hochfeldsignal und nur noch die tetraedrische Ligandenanordnung um das Zentralatom ist beständig. In dieser Anordnung wird der Äther bei 6 viel fester gebunden als bei 5***; damit sinkt die Abschirmung beim Übergang von 6-5. Verschwindet noch der letzte Elektronen anziehende Cl-Ligand, so steigt die Abschirmung am Al-Kern wieder an. Bei Ersatz von H durch BH_4 (z.B. Übergänge 5*** $\rightarrow$ 10 oder 4-3) sieht man deutlich, daß, wie oben behauptet, Boranat in Anwesenheit von Cl statt H seine abschirmende Wirkung viel stärker ins Spiel bringen kann als der Wasserstoffligand. Die besser werdende Abschirmung bei Übergang 9-8 läßt sich auch mit Hilfe der Kernresonanzspektrographie verstehen: Wegen nebeneinander vorliegender tetraedrischer und (wahrscheinlich) trigonalbipyramidaler Ligandenanordnung (zwei ^{27}Al -Werte) erhält man im ^{11}B -KMR-Spektrum der Diglymlösung von $\text{AlCl}_2(\text{BH}_4)$ zwei Quintette bei +35,0 und +36,7 ppm, wobei wegen des starken Austausches der BH_4 -Gruppen das ursprünglich tiefer zu vermuten-

* In erster Näherung nehmen wir den Einfluß, den der Äther über seine Koordinationsstelle am Al auf die chemische Verschiebung ausübt, als konstant an.

** Nach Haraguchi und Fujiwara¹⁰⁹) liegen die ^{27}Al -Werte für AlL_6 in erster Näherung zwischen -21 und +36 ppm, die für AlL_4 zwischen -150 und -80 ppm (L = Ligand). Ausnahmen z.B. Jodokomplexe, wahrscheinlich fallen die chemischen Verschiebungen von Boranato-Komplexen wegen der hohen Polarisierbarkeit des BH_4 ebenfalls mehr oder weniger aus dem Rahmen.

*** Eine Diskussion des ^{27}Al -Wertes von AlH_2Cl in Diglym, besonders in der Reihe 4-5-6-7, ist nur grob qualitativ möglich, weil das Resonanzsignal sehr breit und kaum zu erkennen war (Ungenauigkeiten möglicherweise größer als 10 ppm).

de Tieffeldquintett höhere Verschiebung erfährt, das Hochfeldquintett zu tieferem Felde verschoben ist. (Vergl. Abb. XVII).

Hier liegt ein deutlicher Hinweis dafür vor, daß die beiden ^{27}Al -KMR-Signale nicht etwa durch Disproportionierung in kationisch und anionisch komplexiertes Aluminium, sondern einfach durch unterschiedliche Adduktbildung mit dem Lösungsmittel erzeugt wurden.

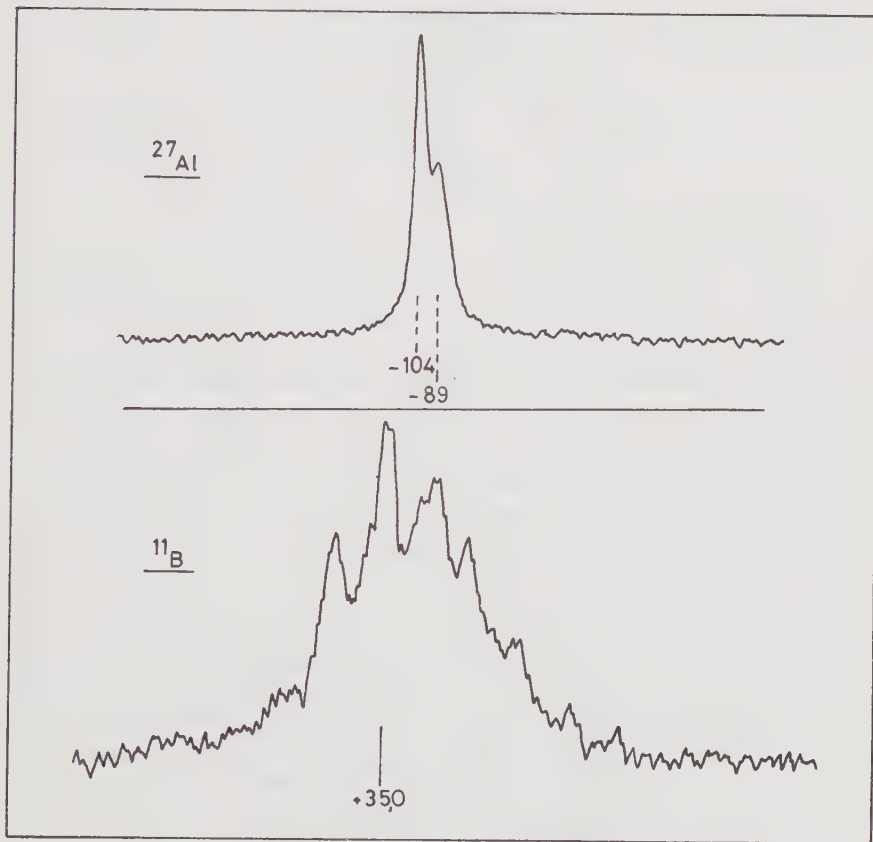
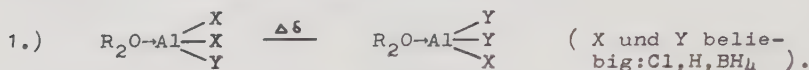


Abb. XVII: Kernresonanzspektren von $\text{AlCl}_3(\text{BH}_4)_3$ in DG ;
(chem. Verschiebungen in ppm).

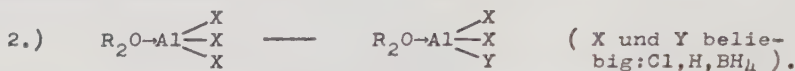
Um den Boranateinfluß noch genauer zu testen, sei das Dreieck in Tab. II durch eine Linie maximaler KMR-Verschiebungsänderung (gestrichelte Linie rechts im Orientierungsbild auf dieser Seite) zerlegt. dabei seien nur die tetraedrischen Diglym-Addukte betrachtet.



Man findet starke Verschiebungsänderungen für sämtliche Übergänge folgender Art (1.):

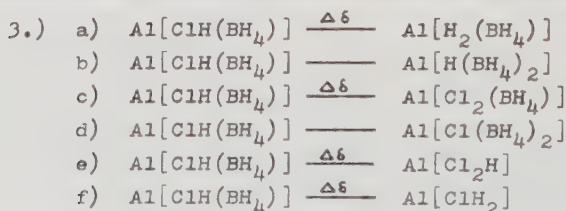


Hingegen ist für folgende Übergänge die Verschiebungsänderung stark reduziert (2.):



Bei Anwesenheit zweier Substituentensorten X und Y fällt unabhängig von ihrer Art ein Ligandenwechsel nach 1.) viel stärker ins Gewicht als nach 2.). Im ersten Fall vermindert sich der Substituenteneinfluß von X von 2/3 des Gesamtsubstituenteneinflusses auf 1/3, der von Y vermehrt sich von 1/3 auf 2/3. Im zweiten Fall verkleinert sich der Einfluß von X von 3/3 auf 2/3, der von Y steigt von 0/3 auf 1/3.

Sind drei unterschiedliche Liganden (Cl, H, BH₄) vorhanden und verschwindet jeweils eine Sorte, so gibt es die in 3.) aufgeführten Veränderungsmöglichkeiten im Komplex Al[ClH(BH₄)]:



Man findet starke Verschiebungsänderungen für alle Übergänge - gekennzeichnet durch $\Delta\delta$ - außer für b) und d)! Die Besetzung der vierten Koordinationsstelle am Al durch Diglym bleibt

in allen Fällen erhalten. Bis auf die beiden Ausnahmen gilt wie unter 1.) ,daß bei einer Änderung der Ligandenzahl einer Sorte von eins nach zwei, in 3.) verbunden mit dem Verschwinden eines Einzelsubstituenten aus dem Komplex, eine starke Verschiebungsänderung zu erwarten ist! Aus den Daten kann man nicht zwingend abschätzen, ob diese Änderung in 1.) oder in 3.) größer ist.

Man kann 3.b) und d) leicht verstehen, wenn man rein formal in $\text{Al}[\text{H}(\text{BH}_4)_2]$ eine BH_4 -Gruppe durch Cl , in $\text{Al}[\text{Cl}(\text{BH}_4)_2]$ eine BH_4 -Gruppe durch H ersetzt. 3.b) und d) gehen dann über in

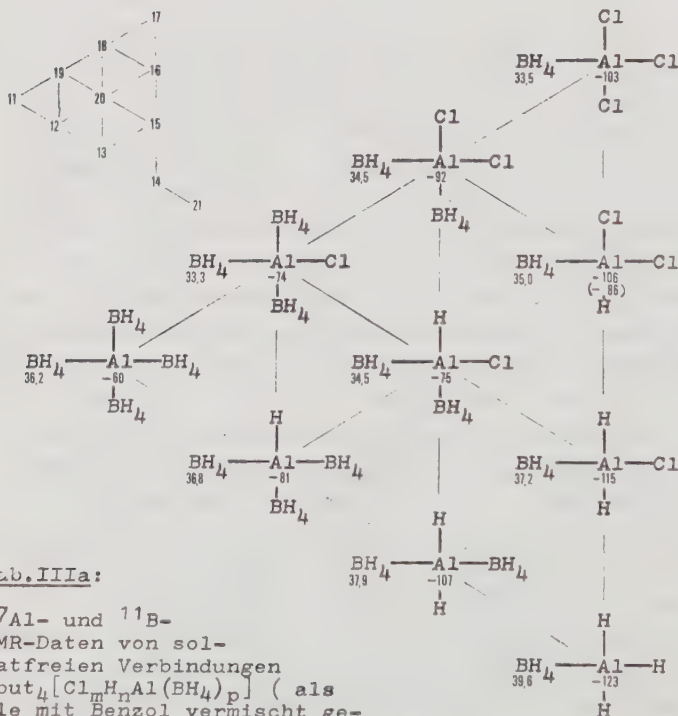
$$\text{Al}[\text{ClH}(\text{BH}_4)] \longrightarrow \text{Al}[\text{ClH}(\text{BH}_4)] .$$

(In Wirklichkeit verteilt sich diese Umwandlung auf beide BH_4).

Konkret chemisch gesprochen heißt das: Die Eigenschaften eines BH_4 -Liganden nähern sich in Gegenwart eines Cl - den Eigenschaften eines H -Liganden, in Gegenwart eines H - mehr den Eigenschaften eines Cl -Liganden. Das Boranat besitzt im ersten Fall also mehr Elektronendichte-Donor-Wirkung durch den Einfluß des Chlors, im zweiten Fall Akzeptor-Wirkung. Die Elektronegativität von Bor wächst im gleichen Sinne. Daß BH_4 tatsächlich einen elektronenabstrahierenden Effekt ausüben kann, läßt sich aus den Al-H -Schwingungen ersehen, die mit abnehmendem BH_4 -Anteil im Komplex energieärmer werden. Im Realfall muß man sich diese Eigenschaften des BH_4 , wie oben schon erwähnt, auf beide BH_4 -Liganden in $\text{Al}[\text{H}(\text{BH}_4)_2]$ und $\text{Al}[\text{Cl}(\text{BH}_4)_2]$ verteilt denken. Chlor und Wasserstoff weisen die Tendenz zur Änderung ihrer Eigenschaften bei einer Änderung der chemischen Umgebung höchstens abgeschwächt auf, d.h. Hydrid bleibt stets eine starke, weiche Base, Chlorid stets eine schwache, harte Base. Die IR-Daten stehen mit diesen Ergebnissen in Einklang. Daß die Bindungsstärke der terminalen B-H-Bindung nach oben in Tab. IIb zunimmt, liegt an der Verarmung des Bors an Elektronendichte; seine endständigen Hydride gleichen dieses Defizit im Fall der Verbindung 8 besonders stark aus. Die Zunahme des ionischen Charakters der Boranatgruppe äußert sich in einer zunehmenden Angleichung Brücken- und endständiger B-H-Schwingungsfrequenz.

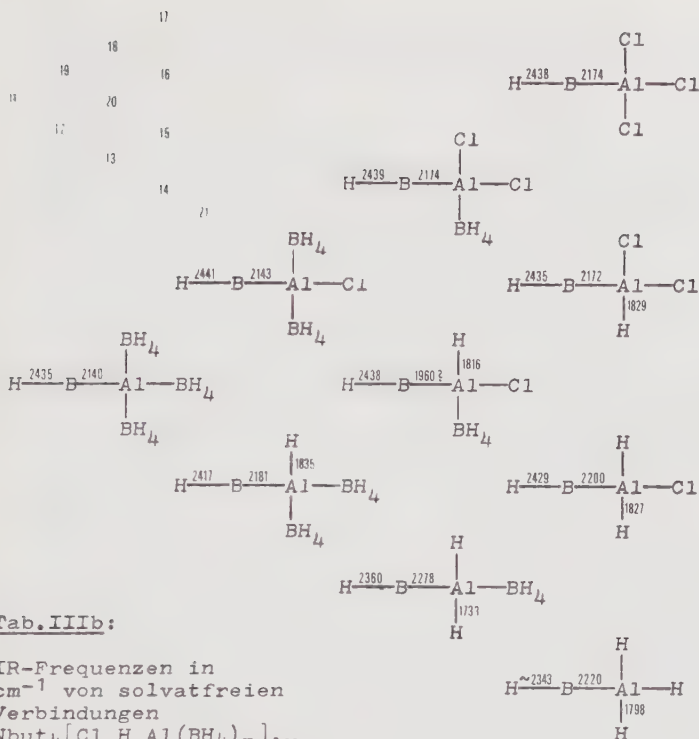
Wir haben gesehen, daß auch ohne genaue Kenntnis vom Einfluß des koordinierenden Äthers die meisten Effekte in Tab. II erklärbar sind. Zur Deutung der Verschiebungen von Verbindung 8, 6 und 7 reicht es aus, wenn man eine Änderung der Koordinationszahl um das Zentralatom annimmt. Durch Bildung von tetraedrischen Ligandenanordnungen in Gegenwart und in Abwesenheit von Diglym sollte der Einfluß dieses Äthers noch näher zu charakterisieren sein (s.u.).

In Tab. IIIa sind die Kernresonanzdaten und in Tab. IIIb die IR-Daten wiedergegeben für die solvatreien Nbut₄-Alanate nach den im Versuchsteil aufgeführten Werten.



Tab. IIIa:

27Al- und 11B-KMR-Daten von solvatreien Verbindungen Nbut₄[Cl_mH_nAl(BH₄)_p] (als Öle mit Benzol vermischt gemessen). Angaben in ppm; Standard [Al(OH₂)₆]³⁺ bzw. BF₃·OÄt₂; Kopplungskonstanten s. Versuchsteil. Alle 11B-KMR-Daten sind positiv. Das kleine Orientierungsdreieck ordnet den entsprechenden Verbindungen im großen Dreieck Zahlen von 11 bis 21 zu. Nbut₄BH₄: δ¹¹B = +37,1 ppm.



Tab. IIIb:

IR-Frequenzen in cm^{-1} von solvutfreien Verbindungen

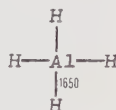
Nbut₄[Cl_mH_nAl(BH₄)_p].

H-B-Al bedeutet $\text{H}_2\text{B} \leftarrow \text{H} \rightarrow \text{Al}$.

Zur Bedeutung der Wellenzahlangaben s. Seite 60, Tab. IIb !

Das kleine Orientierungsdreieck entspricht dem in Tab. IIIa.

Frequenzen des ionischen Nbut₄BH₄: 2384 cm^{-1} , 2290 cm^{-1} und 2223 cm^{-1} .



Von bestimmten Unregelmäßigkeiten abgesehen, findet man im Bereich der Nbut₄-Alanat-Komplexe die gleichen Tendenzen wie bei den Alanen. (Siehe Punkte 1.) bis 5.) auf Seite 60). Allerdings beobachtet man hier, daß die Abstufungsanomalien in den ²⁷Al-KMR-Verschiebungen bei weitem nicht so ausgeprägt sind wie bei den Chloroboranatoalanen. Das hat im wesentlichen folgenden Grund: Während bei den Alanen der vierte Koordinationspartner immer Diglym ist, wechselt er bei den Alanaten von BH₄ über Cl nach H.

Zu den beiden letzten Schemata seien folgende Erläuterungen gegeben :

- 1.) Reihe der Verbindungen 11-12-13-14-21 : Hier kann man 11 und 21 wegen besonders hoher Symmetrie eine starke Abschirmung zuordnen und kann so den Anstieg von jeweils 12-11 und 14-21 erklären. Aber auch ohne den Begriff "Symmetrie" läßt sich der Gesamtverlauf erklären. Von 11 nach 14 nimmt die Zahl der Hydridliganden zu, damit erhalten die stark basischen, im Komplex vorliegenden BH_4^- -Gruppen immer mehr ionischen Charakter, sind also immer weniger polarisiert und werden so "Chlorid-ähnlicher". Die Boranatgruppe in Verbindung 14 liefert also nur vergleichsweise wenig Elektronendichte an das Al-Atom. Wird auch sie durch einen Hydrid-Liganden ersetzt, so kann dieser als weiche Base mehr Elektronendichte an das Aluminium abgeben und es wieder besser abschirmen. Ersetzt man in der analogen Reihe 1 nach 4 der Alan-Diglym-Addukte den Äther durch ein Hydrid, dann ergibt sich dort dieselbe Anomalie, weil die harte Base Diglym mit der schwachen Lewis-säure AlH_3 kaum noch in Wechselwirkung steht, im Gegensatz zum stark basischen Hydrid.
- 2.) Zur Reihe 11-19-18-17 : In ihr findet man eine deutlich kleinere Abschirmungsabnahme als in der Reihe von 11 nach 14, weil bei Ersatz von Boranat durch Chlorid das Donorpotential des Boranat-Ions viel weniger geändert wird als durch Hydrid; denn BH_4^- kann ähnlich wie Chlorid ein weiteres Boranat zur Elektronendichteabgabe anregen, allerdings nicht so stark wie ein Chlorid (siehe ^{27}Al). Deshalb wird auch das Bor-Atom in der Reihe 11 nach 14 stärker abgeschirmt als in der Reihe 11-19-18-17. Die Al-H-Bindung wird von 11 nach 14 schwächer, weil die Donorfähigkeit der Base H^- mit abnehmender BH_4^- -Zahl auch abnimmt, die Elektronendichte verlagert sich mehr zum Wasserstoffatom.
- 3.) Starke Verschiebungsdifferenzen : Vergleichsweise schwächere, prinzipiell jedoch ähnlich liegende Anomalien wie in

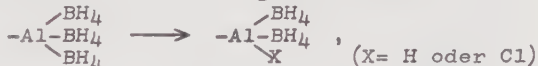
Tab. IIa finden wir bei 20→13, 20→15 und 20→16. Auch hier handelt es sich wieder um maximale Änderungen der Ligandenanzahlen.

20→13: Chloridzahl wechselt von 1→0, Hydridzahl von 1→2.

20→15: Hydridzahl wechselt von 1→2, Boranzahl von 2→1.

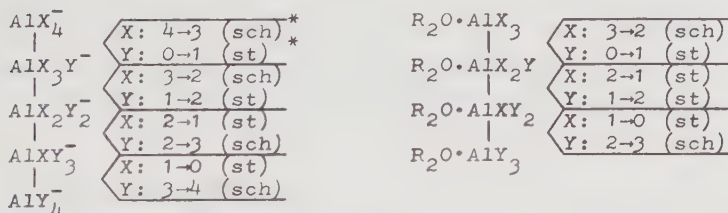
20→16: Chloridzahl wechselt von 1→2, Boranzahl von 2→1.

Auffällig ist, daß die erwartete Anomalie bei 20→18 ausbleibt. Zwei Boranzahlgruppen und ein Chlorid vermögen offensichtlich wie drei Boranzahlgruppen in Verbindung 12 die unterschiedliche Wirkung von H^- und Cl^- gut auszugleichen. Zwei nur mäßig polarisierte BH_4 -Gruppen sind dazu nicht in der Lage, besonders wenn ein zweites Hydrid wie in 13 hinzukommt. Bei Änderung der BH_4 -Ligandenanzahl von drei nach zwei sind die Verschiebungsdifferenzen wie erwartet klein



da die Gesamtgruppenwirkung nicht so stark differiert wie bei einer Ligandenanzahländerung von zwei nach eins oder von eins nach null. Der Beweis kann durch Vektoraddition bei räumlich angeordneten Liganden erbracht werden, ein Vektor entspricht dabei einer bestimmten Ligandenwirkung.

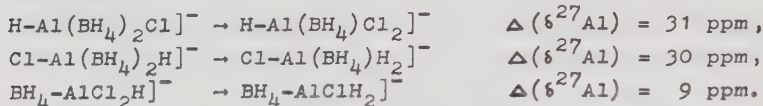
Bei den Übergängen 11→14, 14→17 und 17→11 treten im Gegensatz zu den entsprechenden Übergängen in Tabelle IIa keine größeren Differenzen auf, weil an keiner Stelle zwei stark entgegengesetzte Wirkungsänderungen zusammenfallen.



Bei einer Ligandenanzahländerung nach $AlX_2Y \rightarrow AlXY_2$ tritt die zu erwartende Anomalie tatsächlich auf (s.o.).

* Die Zahlen hinter X bzw. Y zeigen die Änderung der Ligandenanzahl von X bzw. Y bei dem betreffenden Koordinationswechsel an, sch heißt: schwache Änderung, st heißt: starke Änderung. X und Y können sein: H, Cl oder BH_4 .

Enthält der Aluminat-Komplex alle drei Liganden Cl, H und BH_4 , dann kann man ähnliche Änderungen wie im Falle $R_2O \cdot AlX_2Y \rightarrow R_2O \cdot AlXY_2$ (X und Y sind Cl, H oder BH_4) formulieren:

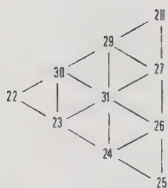


Wie erwartet treten große Verschiebungsänderungen in den ersten beiden Fällen auf. Im dritten Fall wirkt die eine Boranatgruppe in $[ClH_2Al(BH_4)]^-$ mehr als Chlorid-analoger, in $[Cl_2HAl(BH_4)]^-$ mehr als Hydrid-analoger Ligand und bedingt so die nur geringe Verschiebungsänderung von 9 ppm. Bei hoher BH_4 -Ligandenzahl im Aluminatkomplex kann man Boranat gegen Chlorid oder Hydrid austauschen, ohne große Änderungen in den $\delta^{27}Al$ -Werten erwarten zu müssen (vergleiche Tab.III).

Trotz Lösungsmittelabwesenheit findet man bei Verbindung 16 ein Nebensignal im ^{27}Al -KMR-Spektrum, möglicherweise deshalb, weil in diesem Komplex das Aluminium-Atom wie in Verbindung 17 und 18 stark positiviert ist. Zugleich ist der Raumbedarf seiner Liganden kleiner als der von 17 und 18, und es könnte über eine Ligandenbrücke eine fünfte Koordinationsstelle besetzbar sein.

Die IR-Daten untermauern die besprochenen Ergebnisse. Boranat wird zunehmend ionischer gebunden, wenn der Chlor- und Boranatgehalt des Komplexes sinkt. Die Frequenzen der Brücken- und terminalen B-H-Schwingungen gleichen sich dabei mehr und mehr an. Die Al-H-Schwingung wird im gleichen Sinn energieärmer, der Wasserstoffligand erhält mehr Hydrid-Charakter.

Zum Abschluß seien die Komplexe $Na[Cl_mH_nAl(BH_4)_p]$ diskutiert. Die spektroskopischen Daten sind in Tabelle IVa und IVb aufgeführt. Zusätzlich können noch die ^{27}Al -KMR-Daten der Chloroalanate $Na[Cl_nAlH_{4-n}]$ zum Vergleich herangezogen werden.



Tab. IVb:

IR-Frequenzen in cm^{-1}
von Verbindungen

$$\text{Na}[\text{Cl}_m\text{H}_n\text{Al}(\text{BH}_4)_p] \text{ als}$$

Diglym-Addukte. H-B-Al bedeutet

$H_2B \rightleftharpoons Al$. Die Wellenzahlen zwi-

schen B und H sind die arithmetisch

gemittelten Schwingungsfrequenzen der

terminalen BH_2 -Schwingungen. Die Wellen-

zahlen zwischen B und A1 stellen die

arithmetisch gemittelten Frequenzen der BH_2Al-

Brückenschwingungen dar. Die Werte sind dem Ver-

suchsteil entnommen. Das kleine Orientierungsdreieck

entspricht dem in Tab. IVa. Frequenzen des ionischen

NaBH₄: 2370, 2280 und 2210 Wellenzahlen, NaAlH₄: 1674 cm⁻¹.

damit der ionische Charakter der BH_4 -Gruppe in Richtung auf Verbindung 25 zunimmt, außerdem die Al-H-Schwingungsfrequenz im gleichen Sinne sinkt. Allerdings treten im Vergleich zu den Werten von Tab. III deutlich mehr Abweichungen von diesem Trend auf.

Erläuterungen: In der Reihe 22-23-24-25-32 wird die BH_4 -Gruppe als Elektronenlieferant immer schwächer, das Bor also immer besser abgeschirmt; damit erhält die $B-H-Al$ -Brücke stärkeren $B-H$ -Charakter, die Brückenschwingung tritt bei höherer Energie

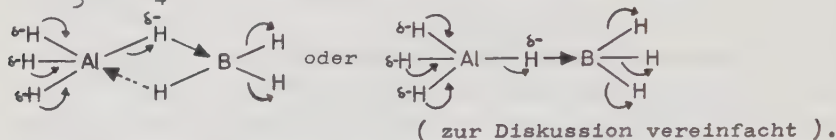
auf. Wie in den Reihen 1 nach 4 und 11 nach 14 verschiebt sich die Al-H-Schwingung gleichzeitig zu kleinerer Energie; d.h. die Al-H-Schwingung wird "hydridischer" oder erhält mehr Ionencharakter. In der Sequenz 22-30-29-28-36 läßt sich die Anomalie der ^{27}Al -Werte von 28-36 nur über einen Symmetriegewinn erklären (analoger Fall 25-32).

Ein besonderer Kationeneinfluß (Nbut_4^+ bzw. $[\text{Na}(\text{DG})_n]^+$) ist aus den Daten nicht zu entnehmen, außer daß die ^{27}Al -KMR-Werte in Nbut_4^+ -Salzen höher liegen (vergl. Tab. III u. IV), was aber auch auf der Gesamtänderung des Mediums beruhen kann.

Zwischen den Werten in Tab. III und IV ergibt sich jedoch ein charakteristischer Unterschied: Beim Übergang von $[\text{AlH}_{4-n}(\text{BH}_4)_n]^-$ zu $[\text{AlClH}_{3-n}(\text{BH}_4)_n]^-$ fallen einerseits die in Tab. IV größeren ^{27}Al -KMR-Verschiebungsdifferenzen in der Diagonalrichtung, angegeben durch z.B. 22-30-29, andererseits die ^{27}Al -KMR-Abschirmungszunahmen in den vertikalen Reihen der Tab. III und in umgekehrter Richtung in Tab. IV auf. Möglicherweise spielt hier ein durch die Anwesenheit von Cl induzierter Lösungsmiteleinfluß eine Rolle; das stark elektronegative Chlor zieht erheblich mehr Elektronendichte aus seiner Bindung zum Aluminium heraus; das Al-Atom könnte dann seine Koordinationszahl von vier nach fünf durch DG-Koordination erweitern. Die höhere Ligandenanzahl würde eine Schwächung der Boranatbindung an das Al-Zentralatom bewirken, was tatsächlich beobachtetbar ist.

Folgerungen: Bisher wurde von der Boranatgruppe einmal als elektronenanziehendem, einmal als elektronenlieferndem Liganden gesprochen, d.h. es wurde mit einem widersprüchlichen Argument gearbeitet. Es gilt hier, diesen "scheinbaren" Widerspruch zu klären. Aus dem besonders kontinuierlichen Verlauf der Abschirmungszunahme des Al-Atoms in der Sequenz $[\text{H}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]^-$ nach $[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]^-$ und auch aus der entsprechenden Reihe in Tab. II z.B. geht eindeutig hervor, daß die Boranatgruppe den Al-Kern gegen ein äußeres Magnetfeld besser abschirmt als ein Wasserstoffligand. Folgt man daraus, daß Boranat mehr Elektronendichte an das Zentralatom liefert als Hydrid, so müßte

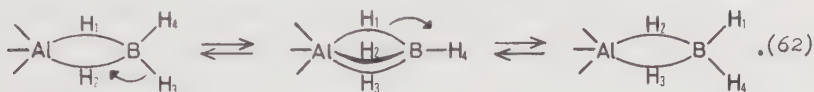
man mit zunehmender BH_4 -Zahl eine Schwächung der Al-H-Bindung durch Verlagerung von Elektronendichte auf den Wasserstoffliganden erwarten. Gerade das Umgekehrte ist aber der Fall, wie die IR-Banden zeigen. Um diesen Befund zu deuten, schreiben wir etwa $[\text{H}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]^-$ in folgender Form



Die Lewissäure BH_3 greift an einem Wasserstoffliganden an und entzieht ihm Elektronendichte. Das Wasserstoffteilchen gleicht das dabei auftretende Ladungsdefizit durch Elektronenabzug aus seiner Bindung zum Al-Zentralatom teilweise aus. Das somit positivierte Al-Atom (mit höherer EN) entzieht seinerseits den übrigen Wasserstoffliganden Elektronendichte, diese werden also stärker an das Zentralatom gebunden (Al-H-Frequenz steigt!). Gleichzeitig erhält die gebildete Al-H-B-Brücke wegen der höheren Elektronegativität von Bor mehr B-H-Charakter. Das entspricht einer erfolgreichen Konkurrenz der Lewissäure BH_3 mit der Säure AlH_3 um das Hydrid! BH_3 wird dadurch zum "Boranat". Wenn man bei kovalenter Bindung von elektronenanziehendem Boranat spricht, so meint man daher dessen BH_3 -Teil, spricht man dagegen von elektronenlieferndem Boranat, so meint man sein Hydrid, über das die kovalente Bindung aufrechterhalten wird. Daß die Stärkung der Al-H-Bindung nicht für die steigende magnetische Al-Abschirmung verantwortlich ist, sieht man besonders gut bei Vergleich von Verbindungen wie $\text{Na}[\text{HAl}(\text{BH}_4)_3]$ mit $\text{Na}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$ oder $\text{Na}[\text{ClHAl}(\text{BH}_4)_2]$ mit $\text{Na}[\text{ClAl}(\text{BH}_4)_3]$ und andern.

Als weiche Base scheint Boranat besonders gut geeignet, die Elektronendichte in der Nähe des Aluminiumatoms zu erhöhen. Im Magnetfeld des Kernresonanzgerätes tritt der sogenannte "Anisotropieeffekt" auf, der umso stärker ins Gewicht fällt, je größer, je polarisierbarer und je elektronenreicher die Umgebung des angestrahlten Kerns ist. Die Elektronenhülle baut im äußeren Magnetfeld ein Gegenfeld auf, welches jenes schwächt und damit Kernresonanz erst bei höherer eingestrahlter Ener-

gie verursacht. Im KMR-Spektrum wird nicht etwa z.B. eine Elektronendichtevermehrung in einer Wasserstoffbrücke registriert; denn die Brücke kann wegen des raschen Austausches der Wasserstoffatome nicht erkannt werden. Diesen Austausch sollte man aus energetischen Erwägungen heraus über eine Dreifachbrücke formulieren⁹³⁾⁹⁴⁾:



Im ^{11}B -KMR-Spektrum wird lediglich eine Polarisierung des gesamten Boranates vermerkt. Mit dem Infrarot-Spektrum kann eine feinere Unterscheidung getroffen werden, da die Wasserstoffbrücken lange genug erhalten bleiben, um registrierbare Schwingungen im IR-Wellenbereich durchzuführen. Es darf hierbei also nicht von einer BH_4 -Gruppe gesprochen werden, sondern von einem H-Liganden, der an die Lewisäure BH_3 gebunden ist.

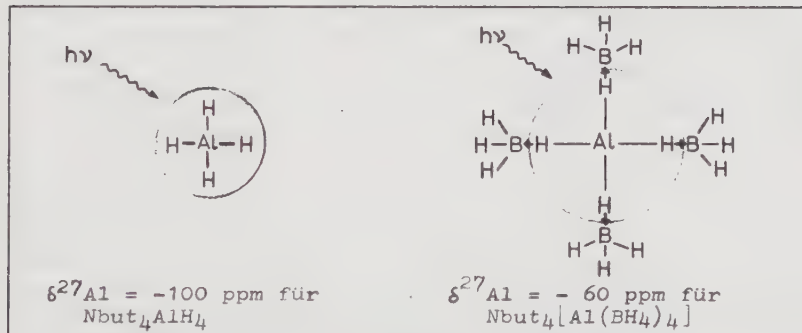


Abb.XVIII: (Erläuterungen siehe Text)

In Abb.XVIII ist trotz gleicher Symmetrie und größeren Al-H-Abstands im Tetraboranatoalanat ein deutlich höherer $\delta^{27}\text{Al}$ -Wert zu erkennen. Die Elektronenhülle wird durch die vier BH_3 -Gruppen nach außen gezogen, trotzdem nimmt die Abschirmung zu, weil die Gesamthydridelektronenwolke ihre Gesamtelektronenzahl beibehält und weil zugleich $4 \cdot 6 = 24$ relativ

energiearme Elektronen einen zusätzlichen Abschirmungsbeitrag liefern! Polarisierbarkeit und Elektronenzahl der Liganden müssen also ganz entscheidend bei der Abschätzung einer chemischen Verschiebung von Komplex-Zentralatomen berücksichtigt werden.

Ersetzt man am Aluminium Wasserstoff durch Chlor, so wird das Al-Atom positiv polarisiert. Damit erschwert sich der Angriff eines BH_3 auf einen Wasserstoffliganden. Bei BH_3 -Addition werden die Al-H-Bindungen fester und bereits vorliegende Brückenwasserstoffatome mehr zum Al-Atom herübergezogen. Die Brückenbindungen nehmen mehr Al-H-Charakter an. Im KMR-Spektrum läßt sich mit der zusätzlichen BH_3 -Addition erkennen, daß ein bereits im Komplex vorliegender BH_4 -Ligand stärker zum Zentralatom polarisiert wird. Mit der einhergehenden Abschirmungsverschlechterung des Bor-Kerns werden seine endständigen B-H-Bindungen stabiler.

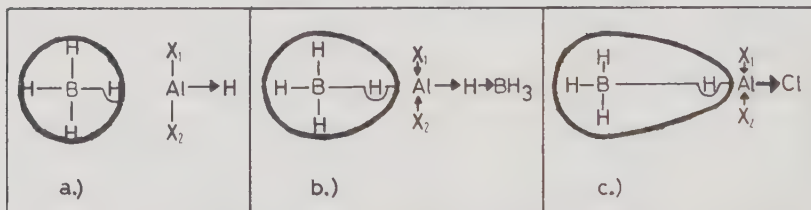


Abb. XIX: Nicht maßstabsgerechte Veranschaulichung des Einflusses der Liganden H , BH_4 und Cl auf einen Boranat-Liganden in Gegenwart von zwei beliebigen Liganden X_1 und X_2 (H , BH_4 oder Cl). Erläuterungen siehe Text!

Aus dem Vergleich des Einflusses von Hydrid mit Chlorid und Boranat in Gegenwart eines Boranatliganden ergibt sich nach Abb. XIX Folgendes (vergl. alle Dreiecks kombinationen in Tab. II und IV, z.B. $3 < \overset{5}{4}$ oder $3 < \overset{29}{31}$, allg. $\text{Al} < \overset{\text{Al}}{\text{Al}}$) :

Beim Übergang von a) nach b) nach c) in Abb. XIX werden die Al-X-Bindungen wie auch BH_4 zunehmend polarisiert. Aluminium

wird aber in der Reihe a) nach c) nach b) besser abgeschirmt. Chlor erzeugt demnach trotz seines stärker elektronenabziehenden Effektes eine bessere Al-Abschirmung als Wasserstoff, weil es mehr Elektronen besitzt*.

Will man trotz dieser Erläuterungen Boranat als einen Pseudohalogenid-Liganden betrachten, so kann man von der Vorstellung ausgehen, daß mit zunehmendem Al-H-Gehalt Boranat ionogener und mit zunehmendem Al-Cl-Gehalt hydridischer wird, einfach weil im ersten Fall der Brückenwasserstoff von BH_3 mehr angezogen wird als im zweiten Fall, z.B.



In der Doppelfunktion des kovalent gebundenen Boranates in Lewisäuren verschiedener Stärke liegt also begründet, warum man den Liganden nicht als halogenidanaloge Gruppe bezeichnen sollte!

Wir haben zusätzlich zu den obigen Betrachtungen versucht, über die Elektronegativitätsberechnung der Ligandengruppen H^- , Cl^- und BH_4^- nach Sanderson⁹⁵⁻⁹⁸⁾ auf die Abschirmung von Aluminium zu schließen. Die Berechnung ergab: $EN_{H^-} = 0,29$, $EN_{Cl^-} = 1,08$ und $EN_{BH_4^-} = 2,76$. Diese Werte stehen mit unseren Daten nicht in Einklang. Wir haben für die Fähigkeit der Liganden, Elektronen anzuziehen, zumindest qualitativ eine andere Folge gefunden, nämlich Chlorid > Boranat (über seinen Brückenwasserstoff) > Hydrid (s.o.).

Eine weitere Möglichkeit, ^{27}Al -KMR-Verschiebungen vorherzusagen, besteht im Auffinden von Parametern für $Al \overset{x}{\underset{Y}{<}}$ -Kombinationen, die man paarweise addieren muß (nach Malinowski), um die chemische Verschiebung des Zentralatoms - hier Al - vorausberechnen zu können. Diese Methode hat sich für gemischte Halo-

* Die $\delta^{27}Al$ -Werte von $NaAlH_4$ und $NaAlCl_4$ in Diglym passen wahrscheinlich aus Symmetriegründen nicht in dieses Schema. Die kleinere chem. Verschiebung vom Tetrachloroalanat beruht möglicherweise auf einer durch den Lösungsmiteleinfluß gestörten hohen Symmetrie.

genoalanate bewährt⁹⁹⁾¹⁰⁰⁾. Wir haben folgende Verschiebungsparameter für unsere Nbut_4^+ -Alanate berechnet:

$\eta_{\text{H-H}}$	= -16,5 ppm	$\eta_{\text{H-BH}_4}$	= -18,5 ppm
$\eta_{\text{BH}_4\text{-BH}_4}$	= -10 ppm	$\eta_{\text{H-Cl}}$	= - 21 ppm
$\eta_{\text{Cl-Cl}}$	= - 18 ppm	$\eta_{\text{BH}_4\text{-Cl}}$	= - 15 ppm .

Dabei stellt z.B. $\eta_{\text{H-Cl}}$ den Parameter einer $\text{Al} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ -Gruppierung dar. Vergleicht man die gemessenen $\delta^{27}\text{Al}$ -Werte mit den über die Parameter ermittelten Verschiebungen, so resultiert folgende Gegenüberstellung:

Nbut_4^+ -Komplex	$\delta^{27}\text{Al}$, gemessen	$\delta^{27}\text{Al}$, berechnet
$[\text{Cl}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]^-$	-103 ppm	-100 ppm
$[\text{Cl}_2\text{HA1}(\text{BH}_4)]^-$	-106 ppm	-109 ppm
$[\text{ClH}_2\text{Al}(\text{BH}_4)]^-$	-115 ppm	-111 ppm
$[\text{H}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]^-$	-123 ppm	-105 ppm*
$[\text{Cl}_2\text{Al}(\text{BH}_4)_2]^-$	- 92 ppm	- 90 ppm
$[\text{ClHA1}(\text{BH}_4)_2]^-$	- 75 ppm	- 99 ppm*
$[\text{H}_2\text{Al}(\text{BH}_4)_2]^-$	-107 ppm	-101 ppm
$[\text{ClAl}(\text{BH}_4)_3]^-$	- 74 ppm	- 76 ppm
$[\text{HA1}(\text{BH}_4)_3]^-$	- 81 ppm	- 85 ppm
$[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]^-$	- 60 ppm	- 60 ppm
$[\text{AlH}_4]^-$	-100 ppm	- 99 ppm

Zur Bewertung der Tabelle muß gesagt werden, daß viele Werte deshalb gut übereinstimmen, weil die gemessenen Verschiebungen z.T. zur Berechnung der Parameter herangezogen wurden. Immerhin treten zwei erhebliche Abweichungen auf (*)! Überträgt man diese Parameter auf die Reihe der Na^+ -Komplexe, so werden selbst nach Korrektur der Werte unter Mitwirkung möglichst vieler Meßdaten starke Abweichungen gefunden, so daß eine Verwendung des Konzepts von Malinowski in unserem Falle nicht

* Bei Berechnung der Parameter über andere gemessene $\delta^{27}\text{Al}$ -Werte treten die mit * gekennzeichneten, herausfallenden Daten bei andern Komplexen auf. Sie sind daher nur relativ zu bewerten.

ratsam erscheint. Der Grund dafür liegt wohl hauptsächlich in der sich stark ändernden Wirkung des Boranates.

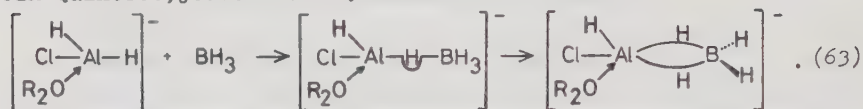
Eine empirische Berechnung der chemischen Verschiebungen bei vierwertigen Komplexen nach Good und Ritter⁴⁴⁾ versprach ebenfalls wenig Aussicht auf Erfolg, da sich die Verschiebungen den Autoren zufolge aus Anteilen der Elektronegativitätsdifferenz zwischen Zentralatom und Ligand* (entspricht der Polarität der σ -Bindung) und aus Nachbargruppeneffekten zusammensetzen: $\delta = \delta_G + \delta_N$ (ein δ_r -Rückbindungsanteil wird dabei in erster Näherung vernachlässigt).

BII.4. Säure-Base-Reaktionen der Chloroboranoalane mit Boranat in Diglym

Die nachstehende Diskussion basiert auf den in Abschnitt BII.3 aufgedeckten Zusammenhängen. - Die Lewisacidität und Härte der unsolvatisierten Chloralane nimmt in der Reihenfolge $AlCl_3 > AlCl_2H > AlClH_2 > AlH_3$ ab. Löst man diese Verbindungen in Äthern, so ändert sich demnach die Stabilität der 1:1-Ätheraddukte¹¹¹⁾ in der Sequenz $R_2O \cdot AlCl_3 > R_2O \cdot AlCl_2H > R_2O \cdot AlClH_2 > R_2O \cdot AlH_3$. Daß AlH_3 nur noch schwach von der harten Base OR_{211} gebunden wird, ersieht man aus seiner Polymerisationstendenz¹¹¹⁾. Der hier im Vergleich zu gemischten Chloralanen stärker hydridische Wasserstoff wird daher zu stärkerer Basenfunktion herangezogen und tendiert zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen, ein Vorgang, der schließlich zur Ausfällung von polymerem $(AlH_3)_n$ führt, unserer Meinung nach statistisch über irreversible R_2O -Einschlußbildungen. Literaturangaben zufolge treten dabei Teilchen der Form $R_2O \cdot [Al(AlH_4)_4]$ bevorzugt auf⁵⁷⁾. Alle Chloralane reagieren in Diglym mit Diboran zu Chloroboranoalanen (Versuche 8, 10, 11, 12, 13). In allen Fällen wird dabei die Konkurrenz um das zunächst am Aluminium-Atom haftende Hydrid weitgehend zugunsten von Bor entschieden: Wasser-

* Weiter oben wurde bereits gezeigt, daß man einer Boranatgruppe keine konstante Elektronegativität zuordnen sollte.

stoffbrücke erhält mehr B-H-Charakter, ^{11}B -KMR-Spektren weisen ein Quintett, jedoch kein Quartett auf! Z.B.:

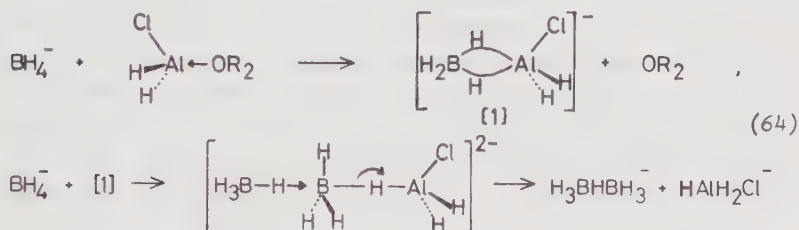


Die Lewisacidität der gebildeten Boranatoverbindungen liegt zwischen der von Chloro- und Hydrido-Verbindungen, z.B.

$\text{AlCl}_3 > \text{Al}(\text{BH}_4)_3 > \text{AlH}_3$ (vergl. Daten in Abschnitt BII.3). Be-

findet sich die starke, weiche Base BH_4^- in der Diglymlösung eines Chloralans, so kommt es zur Konkurrenzreaktion zwischen BH_4^- und OR_2 um die Lewisäure. Da AlCl_3 stark sauer ist, trifft es keine große Selektion zwischen verschiedenen Basen. Daher reagiert es auch in starkem Maße mit dem im Überschuß vorliegenden Diglym (Versuch 1). Durch die Addition sinkt die AlCl_3 -Acidität stark ab, und Boranationen können nur noch mit einem schwach aciden Teilchen in Wechselwirkung treten. Die schwächer sauren Chloralane bilden weniger stabile Ätheraddukte; die Addition von Basen wird daher selektiver verlaufen, und das stark basische Boranat verdrängt demnach Diglym leichter aus dem Addukt. In dieser Betrachtung sehen wir die Begründung dafür, weshalb sich nur der Komplex $[\text{Cl}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]^-$ in Diglym nicht vollständig bildet. Dieses Verhalten kann man allein mit dem Konzept der harten und weichen Säuren und Basen erklären: Die harte Säure $\text{AlCl}_3 \cdot \text{OR}_2$ reagiert mit der weichen Base BH_4^- nicht so weitgehend wie die weichere Säure $\text{AlCl}_2\text{H} \cdot \text{OR}_2$. Demzufolge sollte die noch weichere Säure $\text{AlH}_3 \cdot \text{OR}_2$ am leichtesten reagieren. Die Acidität von AlH_3 ist aber bereits so gering, daß keine intensive Wechselwirkung zustande kommt. Der Komplex $[\text{H}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]^-$ ist nicht etwa aufgrund seiner Dissoziation in AlH_3 und BH_4^- instabil, sondern wegen der thermodynamisch begünstigten Polymerisation. Boranat wird durch AlH_3 , ähnlich wie durch große einwertige Kationen, so wenig deformiert, daß die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte denen von NaBH_4 in Diglym entsprechen. Nur $[\text{H}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]^-$ liefert in kurzer Zeit AlH_3 , sonst ist zunächst die Abspaltung von BH_3 als B_2H_7^- bevorzugt, weil das mit dem Boranatokomplex im Gleichgewicht stehende BH_4^- erfolgreich mit der Al-Verbindung um das BH_3 konkurriert. Je mehr

Elektronendichte die Liganden in der Al-Verbindung zu sich herüberziehen, desto mehr Ladungsdichte liefert die Boranatgruppe an das Zentralatom. Dadurch verliert Bor an Elektronendichte, seine Acidität nimmt also zu. Somit wird es einer Reaktion mit einer starken Base zugänglich. Dies sei am Beispiel des AlClH_2 veranschaulicht:



Die Doppelwasserstoffbrücke wird bei der Reaktionsfolge (64) in eine Einfachbrücke umgewandelt, da die Anhäufung von fünf Liganden am Bor-Atom nicht stabil ist. Als Folge des Baseangriffs von BH_4^- wird das Brückenwasserstoffatom noch stärker zum Aluminium gedrängt, was letztlich zu ionischem B_2H_7^- führt. Die Addition von OR_2 statt BH_4^- hat die Abspaltung von $\text{BH}_3 \cdot \text{OR}_2$ zur Folge.

Diese Reaktionen verlaufen relativ langsam, weil die angreifende Base eine hohe Energieschwelle überwinden muß, um mit dem Boratom in Wechselwirkung treten zu können. Allgemein wird dieser thermodynamisch begünstigte Prozess umso leichter und vollständiger ablaufen, je acider das Al-Zentrum (über die Wirkung seiner restlichen Liganden) und je stärker basisch das angreifende Teilchen ist ($\text{BH}_4^- > \text{OR}_2$). Daher entwickeln auch nur Boranat- und Chlor-haltige Aluminiumverbindungen langsam B_2H_6 und zersetzen sich in Gegenwart von BH_4^- unter B_2H_7^- -Bildung. (Zersetzung unter B_2H_7^- -Bildung siehe Abb. VI, XIII, XIV; B_2H_6^- -Entwicklung vergl. Versuchsteil).

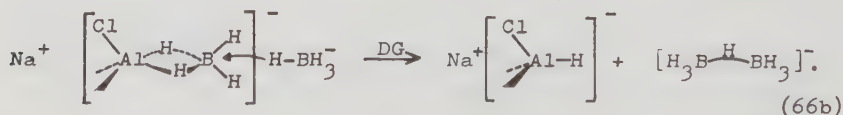
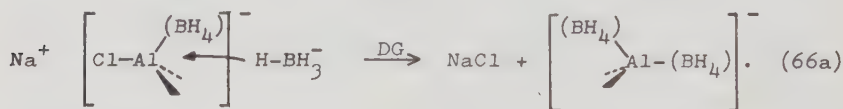
Die bei Diboranatbildung entstehenden Alanate $[\text{Cl}_3\text{AlH}]^-$, $[\text{Cl}_2\text{AlH}_2]^-$ und $[\text{ClAlH}_3]^-$ stellen ihrerseits unter thermodynamisch begünstigten Verhältnissen Basen mit geringerer Stärke als BH_4^- dar. Wie in Kapitel BII.2.2 schon erwähnt, sind die

Natriumchloroalanate in Diglym instabil; sie zerfallen unter Abscheidung von NaCl in die chlorärmeren Alane. Bei kleinem Chlorgehalt ist die NaCl-Fällung begünstigt. Der Grund dafür liegt in der höheren Elektronendichte am Al-Atom, durch welche die Al-Cl-Bindung gelockert ist. Besonders leicht verliert Monochloroalanat sein Chlor, weil neben der beträchtlichen NaCl-Bildungsenergie noch die Polymerisationswärme von AlH_3 frei wird. Die Aktivierungsenergie zur Abspaltung von Chlorid aus den Alanaten kann durch Temperaturerhöhung geliefert werden (vergl. Versuch 88 zu diesen Ausführungen), aber nach Versuch 27 oder 34 wahrscheinlich auch durch einen geeigneten Angriff von BH_4^- (s. Abschnitt BI) :



Die Abspaltung von NaH wurde experimentell nie beobachtet, erscheint wegen der höheren Bildungsenergie von NaCl auch nicht so wahrscheinlich.

Der gebildete Boranatokomplex könnte nun mit weiterem BH_4^- unter Abscheidung von weiterem NaCl nach (66a) abreagieren. Diese Reaktion haben wir aber nie beobachtet. Offenbar ist der Angriff eines BH_4^- auf den Boranatoaluminat-Komplex unter B_2H_7^- -Bildung (66b) stark bevorzugt, zumindest solange BH_4^- neben Cl im Komplex vorliegt. (Wenn nur noch BH_4^- vorliegt, reicht die Aktivität des Komplexes $\text{H}_3\text{AlBH}_4^-$ nicht mehr aus, um " BH_3 " freizusetzen).



Der Angriff der Base BH_4^- auf Boranatoalanat erfolgt demnach bevorzugt an dessen Peripherie.

Betrachten wir z.B. das System $\text{AlCl}_3/\text{NaBH}_4$, so wird ein weiterer BH_4^- -Angriff auf das entstandene $[\text{Cl}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]^-$ wegen der erhöhten positiven Teilladung des Al-Atoms zwar bevorzugt, gleichzeitig aber wegen Anhäufung hoher Elektronendichte um das Aluminium nur gehemmt stattfinden. Wenn aber eine Reaktion nach (66b) erfolgt ist, wird der Angriff eines weiteren Boranations auf das nun weniger positiv geladene Al-Zentralteilchen möglich. Freiwillig wird es also nur sehr untergeordnet zu einer Anhäufung von BH_4^- -Liganden im Komplex kommen. Deshalb haben die nach BII dargestellten Al-Komplexe mit mehr als einer BH_4^- -Gruppe auch einen vergleichsweise hohen B_2H_6 -Dampfdruck. Spezies mit mehr als einem BH_4^- -Liganden im Aluminat werden daher in den folgenden Abschnitten nicht mehr berücksichtigt.

BII.5. Zur Frage der Existenz von Aluminiumdiboranaten

In Abschnitt BII.4 wurde angenommen, daß bei Angriff von BH_4^- auf ein Boranatoaluminat B_2H_7^- abdissoziiert, d.h. daß in den Lösungen also keine $\geq \text{Al} \cdot \text{B}_2\text{H}_7^-$ -Spezies stabil sind. Der Zweck der in diesem Kapitel mit Hilfe der Versuche 65 bis 75 besprochenen Ergebnisse ist, diese Hypothese zu untermauern.

Diboranat (= BH_4^- -Base + BH_3 -Säure) ist eine schwächere Base als Boranat (= BH_4^- -Base). Dennoch könnte auch sie mit starken Lewissäuren Komplexe bilden. Da in allen $[\text{Cl}_{3-n}\text{H}_n\text{Al}(\text{BH}_4)]^-$ -Teilchen die Brückenwasserstoffschwingungen mehr B-H-Charakter besitzen, folgt, daß BH_3 stets die stärkere Lewissäure als das Chloralan ist. In Gegenwart von NaBH_4 reagiert B_2H_6 in Diglym daher rasch und vollständig zu NaB_2H_7 . Es ist nur in Lösung stabil; beim Entfernen des Lösungsmitteläthers spaltet sich B_2H_6 ab und bleibt NaBH_4 zurück^{112) 113)}. Die Desolvatisierung von Na^+ erhöht den polarisierenden Einfluß auf B_2H_7^- und führt deshalb wahrscheinlich zur bekannten Zersetzung. Für diese Ansicht spricht, daß $\text{Nbut}_4\text{B}_2\text{H}_7$ leicht dargestellt werden kann¹⁹⁾ und daß das erhaltene Festprodukt bekanntlich erst beim Erwärmen merkliche B_2H_6 -Mengen freisetzt¹⁹⁾, (Versuche 56 und 57). Diboranat ist nur wegen

seiner symmetrischen $\ominus$ -Ladungsverteilung beständig. Gegenüber schwachen Basen wie Diglym ist es unempfindlich, bei Reaktion mit der stärkeren Base BH_4^- entsteht ein gleichwertiges Teilchen :



Die Isolierung von Diboranato-chloralananaten erscheint uns nur bei geeigneter Stabilisierung des Anions möglich. Das zentrale Al-Atom darf also nur wenig acid sein. Wenn zwischen $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{AlCl}_3$ und B_2H_7^- eine Säure-Base-Beziehung existiert, so müßte man diese im Kernresonanzspektrum durch eine Tieffeldverschiebung des Diboranat- ^{11}B -KMR-Signals erkennen können. Bei der Leitfähigkeitstiteration von NaB_2H_7 mit AlCl_3 in Diglym wird eine Titrationskurve erhalten, die keine Extrempunkte aufweist (Abb.XX). An den drei durch Pfeil bezeichneten Stellen wurde die Lösung ^{11}B -KMR-spektrographisch untersucht (Abb.XXI).

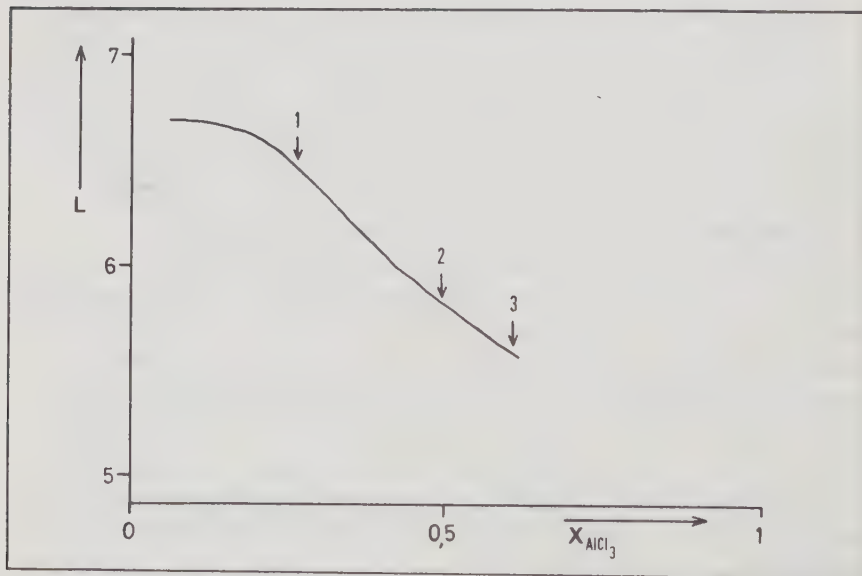


Abb.XX: Leitfähigkeitstiteration von NaB_2H_7 mit AlCl_3 in DG!
 L = Leitfähigkeit in $\text{S} \cdot 10^{-3}$; X = Molenbruch von AlCl_3 .
 (Meßwerte in Versuch 67).

Bei 1, 2 und 3 wurden ^{11}B -KMR-Spektren von der Lösung aufgenommen, siehe Abb.XXI, Seite 85.

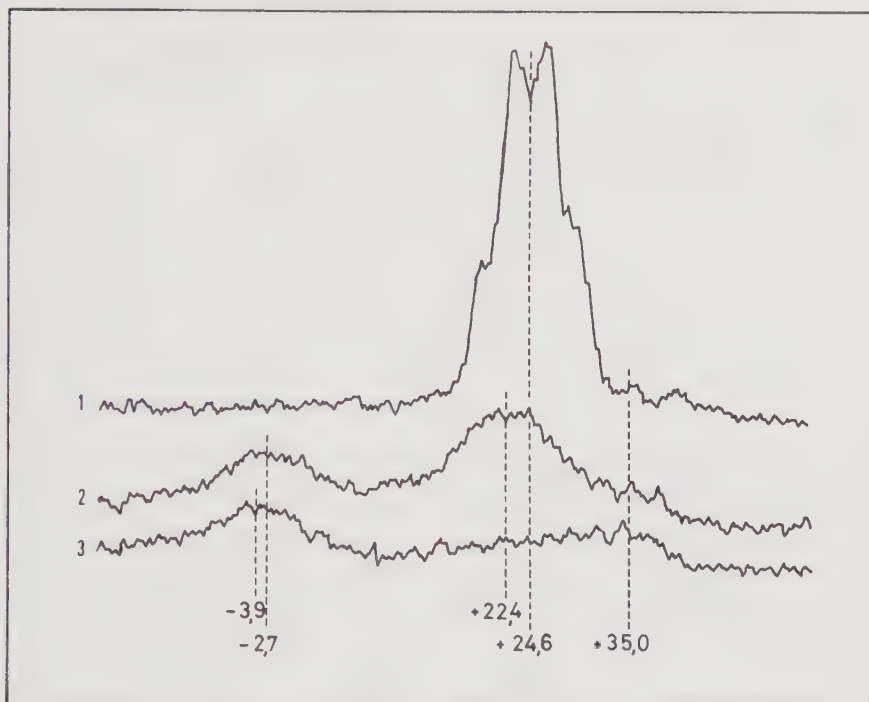
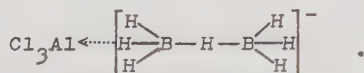


Abb.XXI: ^{11}B -KMR-Spektren der DG-Lösung aus AlCl_3 und NaB_2H_7 ! Die Zahlenwerte stellen die chem. Verschiebungen in ppm dar. Die Lösungen stammen aus der Leitfähigkeitstiteration nach Abb.XX, Seite 84, die Nummerierung der Spektren stimmt mit der Bezeichnung der Punkte in Abb.XX überein. (Vergl. Versuch 67)!

Daraus geht hervor, daß sich mit zunehmender AlCl_3 -Konzentration tatsächlich das Diboranatsignal zu tieferem Feld verschiebt ($+24,6 \text{ ppm} \rightarrow +22,4 \text{ ppm}$, vergl. Versuch 67). Zusätzlich entsteht wenig $[\text{Cl}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]^-$ und $\text{BH}_3 \cdot \text{OR}_2$. Somit liefern die ^{11}B -KMR-Spektren einen deutlichen Hinweis auf die Existenz eines $\text{AlCl}_3 \cdot \text{B}_2\text{H}_7^-$ -Adduktes. Diboran wird von Verbindungen mit einer $\text{Al}(\text{BH}_4)$ -Gruppierung praktisch nicht addiert (Versuch 65). In Versuch 66 wurde versucht, das AlCl_3 -Diboranat-Teilchen in Diglym direkt darzustellen. Bei stöchiometrischer Umsetzung entwich dabei ein Großteil des BH_3 -Gehaltes vom Diboranat als Diboran:



Im ^{11}B -KMR-Spektrum der Reaktionslösung erschien jedoch ein Quartett bei +21,8 ppm. Dies zeigt wieder ein komplex gebundenes B_2H_7^- an! Gibt man nach Versuch 66 einen großen Überschuß von AlCl_3 zur NaB_2H_7 -Lösung in Diglym, so beobachtet man ausschließlich ein Quartett bei +22,2 ppm, d.h. ein Diboranat-"Addukt". Aus der nur schwach erkennbaren Quartettstruktur geht hervor, daß die beiden Boratome des B_2H_7^- chemisch gleichwertig sind, daß also durch die Reaktion mit AlCl_3 in Diglym der Austauschprozess zwischen den sieben Protonen nicht merklich gestört wird:



Die Wechselwirkung zwischen dem AlCl_3 -Ätherat kann also nicht besonders intensiv sein.

In zwei weiteren Ansätzen wurden AlCl_3 und NaB_2H_7 im Verhältnis 1:1 und 1:2 zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. In beiden Fällen ergab das ^{11}B -KMR-Spektrum ein Signal bei 29-30 ppm ($J_{\text{BH}} = 30-32 \text{ Hz}$), das sich beim Altern der Lösung aufschärfte und als Nonett des $\text{B}_3\text{H}_8^{45)}$ entpuppte. Ein anfangs noch vorhandenes B_2H_7^- -Quartett verschwand auf Kosten des Nonetts.

Wenn die Adduktbildung ($\text{Al} \cdot \text{B}_2\text{H}_7$) in Lösung tatsächlich stattfindet, so müßte sie auch durch Umsetzung von AlCl_3 mit NaBH_4 und anschließend mit B_2H_6 zu erzwingen sein. Die entsprechende Lösung in Versuch 67 ergab jedoch lediglich ein einziges Quartett bei +24,6 ppm im ^{11}B -KMR-Spektrum, das dem ionischen Diboranat zugeordnet werden muß.

Die Acidität von AlCl_3 ist in Diglym durch $\text{AlCl}_3 \cdot \text{DG}$ -Bildung stark herabgesetzt; die Reaktion der Base B_2H_7^- mit diesem Teilchen sollte daher in Abwesenheit von polaren Lösungsmitteln stärker in den Vordergrund treten. Bei der Umsetzung von $\text{Nbut}_4\text{B}_2\text{H}_7$ in Benzol entwickelte sich jedoch spontan und quantitativ B_2H_6 , und dem ^{11}B -KMR-Spektrum zufolge entstand ausschließlich $\text{Nbut}_4[\text{Cl}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]$ (vergl. Versuch 70):



Da eine starke Lewissäure, wie oben schon vermutet, zwar mit Diboranat reagiert, aber gleichzeitig durch starke deformierende Kräfte B_2H_6 freisetzt, sollte die Reaktion von $B_2H_7^-$ mit $AlCl_2H$, das in Diglym eine mittelstarke Säure zwischen $AlCl_3$ und AlH_3 ist, eventuell bessere Ergebnisse liefern. Tatsächlich entstand kein B_2H_6 . Im ^{11}B -KMR-Spektrum konnte nicht die gewünschte Wechselwirkung zwischen $AlCl_2H \cdot DG$ und NaB_2H_7 nachgewiesen werden (Versuch 71).

Bei der Umsetzung von $AlCl_2H \cdot DG$ mit $NaBH_4$ wird der koordinative Äther weitgehend verdrängt. Bei anschließender Addition von Diboran erhält man $Na[Cl_2Al(BH_4)_2]$ und zum kleinen Teil NaB_2H_7 . Analog reagiert $AlCl_2H$ mit NbH_4 in Benzol bei anschließender B_2H_6 -Zugabe. Beide Komplexe werden in Lösung im Laufe der Zeit zugunsten von MB_2H_7 zerstört (Versuch 74 u. 73).

Schließlich wurde versucht, eine Addition von Diboranat an $AlClH_2$ in Diglym durchzuführen. Hierbei entwich wie bei Reaktion (69) spontan und quantitativ Diboran und der Komplex $Na[ClH_2Al(BH_4)]$ blieb in Lösung zurück.

Wie lassen sich diese Ergebnisse interpretieren?

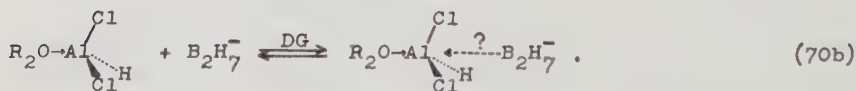
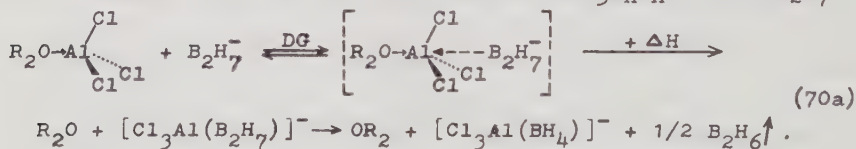
Je acider die Al-Lewissäure ist, desto stärker wird $B_2H_7^-$ addiert, gefolgt von einer Zersetzung des Primärproduktes unter Diboranabspaltung. Die Versuche führen zu folgender Reihe fallender Säurestärke:

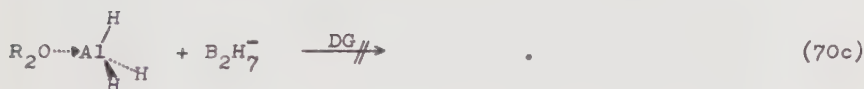
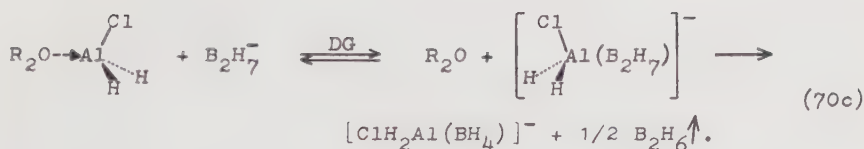
$AlCl_3$ (in Benzol) $> AlClH_2 \cdot DG > AlCl_2 \cdot DG > AlCl_2H \cdot DG \approx AlH_3 \cdot DG^*$!
In Benzol wird $AlCl_3$ voll wirksam, was sich in der spontanen Diboranentwicklung äußert (69). Das Diglym-Addukt von $AlCl_3$ ist naturgemäß viel schwächer sauer und tritt daher mit der Base $B_2H_7^-$ nur in schwache Säure-Base-Wechselbeziehung, wie aus der Tieffeldverschiebung des ^{11}B -KMR-Diboranat-Signals (s.o.) hervorgeht, eine Wechselbeziehung, die durch Adduktbildung $[R_2O \cdot AlCl_3][B_2H_7]$ zustande kommt.

* Bei der Reaktion dieser Chloralane mit BH_4^- wurde oben (BII.4) festgestellt, daß $AlCl_3$ in Diglym schwächer sauer als $AlCl_2H$ ist.

Offenbar verbleibt also der Äther im Komplex; hin und wieder, wenn sich zufällig OR_2 abspaltet, entsteht rasch Diboran und das entsprechende Boranatoalanat, wie die geringe B_2H_6 -Entwicklung und das ^{11}B -KMR-Spektrum beweisen (Abschnitt CX). $AlCl_2H$ bindet den Äther etwas schlechter und der Aciditätssequenz auf S.87 nach ist daher weder ein $B_2H_7^-$ -Addukt, noch die Bildung des Boranatokomplexes unter Diboranabspaltung zu beobachten. AlH_2Cl bildet wegen seiner deutlich geringeren Acidität gegenüber $AlCl_3$ und $AlCl_2H$ ein noch schwächeres Ätherat. - Es wurde in Abschnitt BII.3 schon einmal darauf hingewiesen, daß Ligandenanzahländerungen von 3→2 (Cl) mit 0→1 (H) für den Fall $AlCl_3$ → $AlCl_2H$ weniger ins Gewicht fallen als Änderungen von 2→1 (Cl) mit 1→2 (H). Deshalb finden wir scheinbare Anomalien bei Vergleich von $AlCl_2H$ mit $AlClH_2$. AlH_3 wird sich aus den gleichen Gründen von $AlClH_2$ wenig unterscheiden. - Im Falle des AlH_2Cl reicht die Basizität von $B_2H_7^-$ aus, um den Äther vollständig zu verdrängen. Daher wird spontan und quantitativ B_2H_6 frei, welches wegen seiner Schwerlöslichkeit in Diglym fast vollständig entweicht. Es kann also nicht mit dem entstandenen Boranatoaluminat-Komplex weiterreagieren. AlH_3 ist selbst in Abwesenheit von Diglym so schwach sauer, daß BH_3 die Konkurrenz um BH_4^- unter $B_2H_7^-$ -Bildung gewinnt. In Abwesenheit von ionischem Boranat kann deshalb kein $AlH_2(BH_4)$ entstehen.

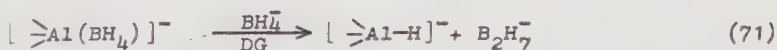
Reaktionsgleichungen zur Umsetzung von $AlCl_{3-n}H_n \cdot DG$ mit $B_2H_7^-$:





Diese Reaktionen erscheinen auch unter dem Gesichtspunkt der Theorie von harten und weichen Säuren und Basen plausibel.

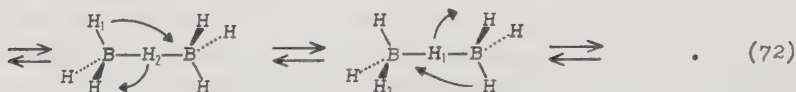
Zwingt man in Reaktion (70a) durch Abschluß des Reaktionsraumes und lange Reaktionszeiten das B_2H_6 , im System zu verbleiben, dann bildet sich allmählich ionisches Diboranat, weil einerseits im Gleichgewicht mit $[\text{Cl}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]^-$ ionisches Boranat vorliegt und andererseits der $[\text{Cl}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]^-$ -Komplex unter BH_3 -Abspaltung zerstört wird. Das gleiche geschieht, wenn man den Komplex mit B_2H_6 in Diglym umsetzt, (vergl. Versuche 76 bis 79). Läßt man $\text{Na}[\text{Cl}_2\text{HAL}(\text{BH}_4)]$ mit B_2H_6 in Diglym reagieren, so bildet sich ebenfalls und aus den gleichen Gründen Diboranat, diesmal jedoch langsamer, weil die Boranatabspaltung aus diesem Komplex gehemmt ist (größere Komplexbildungskonstante s.o.). Diboran ist also offensichtlich wegen seiner nur schwachen Koordination mit Diglym in der Lage, durch Wegfangen der freien BH_4^- -Ionen die Boranatoaluminat-Komplexe zunehmend abzubauen. Umgekehrt vermag BH_4^- die Komplexe unter Abspaltung von BH_3 und Bildung von B_2H_7^- zu zerstören. Die Reaktion



ist demnach in allen Fällen außer für AlH_3 thermodynamisch begünstigt. Das beweisen auch die zeitabhängigen ^{11}B -KMR-Untersuchungen der dargestellten Lösungen (s. Versuche 76 bis 78).

Zusammenfassend folgt, daß Diborاناتkomplexe nur mit Lewis-säuren von selektiver Acidität entstehen, im oben besprochenen Fall $\text{AlCl}_3 \cdot \text{Diglym}$. Bei zu kleiner Acidität findet keine

merkliche Wechselwirkung statt, bei zu hoher Acidität wird Diboranat zerstört. Starke Basen können mit dem BH_4^- in Konkurrenz um den BH_3 -Anteil in B_2H_7^- treten. THF z.B., in dem sich B_2H_6 gut als $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ löst¹⁰²⁾, dissoziiert in Gegenwart von BH_4^- nur langsam vom Boran ab (vergl. Versuch 80). Die Stabilität von Diboranat ist wahrscheinlich nur dann groß, wenn der Austausch seiner Wasserstoffatome nicht gestört oder gar aufgehoben und damit die symmetrische Ladungsverteilung nicht verändert wird:



Ähnlich liegen die Verhältnisse beim B_3H_8^- (s.w.u.); auch dieses Teilchen stabilisiert sich durch "fluktuierende Wasserstoffatome"⁴⁹⁾. Allerdings erfolgt hier der Austausch noch wesentlich rascher, Triboranat wird daher nur von starken Lewisäuren oder von H_3O^+ zerstört¹⁰⁴⁾.

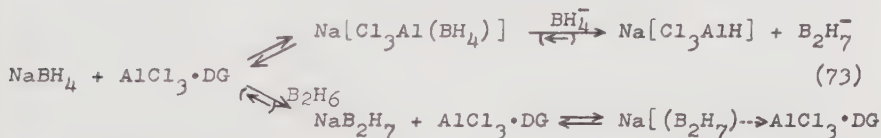
NaB_2H_7 -Lösungen in Diglym zersetzen sich allmählich unter Triboranatbildung¹⁰⁴⁾. In einigen der oben aufgeführten Umsetzungen ($\text{AlCl}_2 \cdot \text{DG} + \text{NaB}_2\text{H}_7$ und $\text{AlCl}_3 \cdot \text{DG} + \text{NaB}_2\text{H}_7$ oder $\text{AlCl}_3 + \text{NaBH}_4 + \text{NaB}_2\text{H}_7$ in Versuch 69), nämlich dann, wenn keine spontane B_2H_6 -Entwicklung auftrat, wurden neben Diboranat in kurzer Zeit erhebliche Mengen Triboranat nachgewiesen. Im nächsten Abschnitt werden einige Versuche beschrieben, die Aufschluß über die Wirkung der Al-Verbindung bei seiner Entstehung geben.

BII.6. Zur Bildung von Triboranat aus Diboranat in Gegenwart von AlCl_3

Den vorstehend beschriebenen Ergebnissen zufolge hängt die Bildung von NaB_3H_8 mit der Anwesenheit von Diboranat kausal zusammen¹⁰⁴⁾⁴⁵⁾. Zwar sind Lösungen von NaB_2H_7 in Diglym einige Tage stabil (Versuch 56), ohne daß NaB_3H_8 nachgewiesen werden könnte; immer wenn jedoch auch Aluminiumchlorid mit vorlag, beschleunigte sich die B_3H_8^- -Bildung. Chloralane zeigen diesen Effekt nicht. Das wird verständlich, wenn man sich das Reaktionsverhalten von $\text{AlCl}_{3-n}\text{H}_n$ in Diglym ins Ge-

dächtnis ruft: Gleichungen (70a) bis (70d). Nur in Anwesenheit von $\text{AlCl}_3 \cdot \text{DG}$ wurde eine $\delta^{11}\text{B}$ -Tiefelfeldverschiebung des B_2H_7^- -Signals registriert. Danach ist nur diese Lewissäure in der Lage, B_2H_7^- zu deformieren, ohne es zu zerstören.

In den Versuchen 76 bis 80 wurde - teilweise noch in Unkenntnis dieses Sachverhaltes - versucht, Triboranat in Gegenwart von AlCl_3 in höheren Ausbeuten zu erhalten. In Versuch 76 wurde eine 1:1-Mischung von AlCl_3 mit NaBH_4 in Diglym mit überschüssigem B_2H_6 versetzt. Nach Versuch 68 bildete sich dabei ausschließlich ionisches B_2H_7^- :



Somit sollte die Triboranatbildung durch $\text{AlCl}_3 \cdot \text{OR}_2$ beschleunigt werden. Tatsächlich fanden wir schon nach zwölf Stunden ein Signalintensitätsverhältnis $\text{B}_2\text{H}_7^- : \text{B}_3\text{H}_8^- = 1:2$ im ^{11}B -KMR-Spektrum der Lösung aus Versuch 68 (Abb. XXII, vergl. dazu die Zersetzung von reinem Diboranat in Abb. XV).

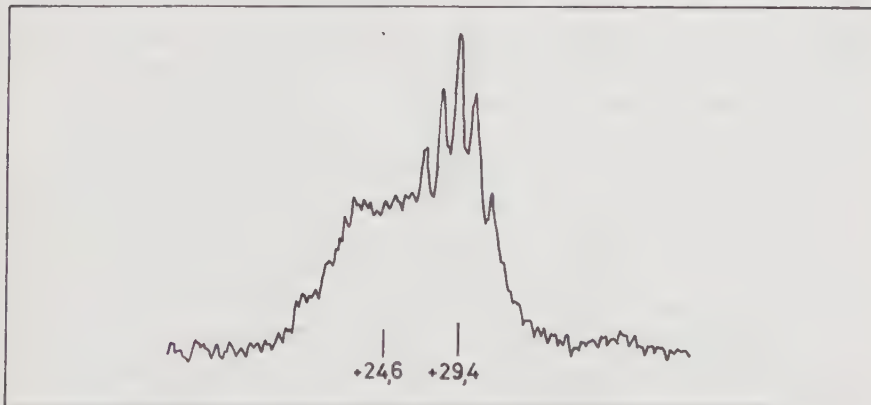


Abb. XXII: ^{11}B -KMR-Spektrum einer Lösung aus AlCl_3 , NaBH_4 und BH_3 (1:1:1) in DG (Herstellung siehe Versuch 68), aufgenommen nach 12 Stunden bei Raumtemperatur. (Zahlenangaben in ppm). Breites Quartett bei +24,6 ppm und Nonett bei +29,4 ppm, Flächenverhältnis ungefähr 1:2.

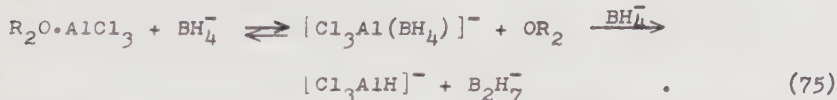
Nach weiteren drei Tagen wurde die entwickelte Wasserstoffmenge und der verbrauchte B_2H_6 -Anteil gemessen : Je Mol B_2H_6 waren 0,47 Mol H_2 gebildet und 0,27 Mol B_2H_6 verbraucht worden. Die Bildung von NaB_2H_7 erfolgt nach einem noch nicht geklärten Mechanismus gemäß



Nimmt man an, daß in Versuch 76 das verbrauchte B_2H_6 quantitativ zu $B_2H_7^-$ abreagierte, so wird sich dieses nach (74) vollständig in $B_3H_8^-$ verwandelt haben, da $NaBH_4$ mit überschüssigem Diboran immer wieder Diboranat nachbildet. Um eine Bilanz zwischen umgesetztem B_2H_6 und sich bildendem H_2 aufstellen zu können, setzen wir daher die Differenz der insgesamt vorliegenden Bor-Menge (BH_4^- , $B_2H_7^-$ und B_2H_6) und der verbliebenen Bor-Menge in Beziehung zum gebildeten Wasserstoff. Dabei ergibt sich, daß auf 12,6 Mol umgesetzten Borwasserstoff nach drei Tagen 13,2 Mol H_2 freigesetzt wurden (Molverhältnis ungefähr 1:1, s. Reaktion (74)). Nach knapp vier Tagen hatte sich fast vollständig $B_3H_8^-$ entwickelt.

In Versuch 77 wurde die gleiche Reaktion mit der doppelten $AlCl_3$ -Menge durchgeführt. Das überschüssige $AlCl_3$ bewirkt natürlich erhöhte $[Cl_3Al(BH_4)]$ -Komplex-Bildung nach dem Gleichgewichtsprinzip (12). Nachträglich zugegebenes Diboran vermag daher die gesamte Komplexmenge nicht zu zerstören. Einerseits sollte die hohe $AlCl_3 \cdot DG$ -Menge die Triboranatbildung fördern, andererseits könnte die $[Cl_3Al(BH_4)]$ -Zersetzung über BH_3 eventuell eine größere Rolle spielen. Der Komplex wird nur in Gegenwart der starken Base BH_4^- unter gleichzeitiger $B_2H_7^-$ -Bildung relativ rasch abgebaut. Wie dem ^{11}B -KMR-Spektrum nach bereits sechzigminütiger Reaktionsdauer bei Raumtemperatur zu entnehmen ist, wird das gebildete Diboranat schnell in Triboranat umgesetzt, so daß es im Spektrum kaum sichtbar ist; dafür ist allerdings ein BH_4^- -Signal aufgetaucht, der $[Cl_3Al(BH_4)]$ -Komplex ist ebenfalls noch zugegen, (vergl. Daten in Versuch 77). Augenscheinlich ist in diesem Versuch die Triboranatbildung die bevorzugte Reaktion vor der Boranaufnahme zu $B_2H_7^-$.

Versuch 78, in dem AlCl_3 mit NaBH_4 im Verhältnis 2:3 umgesetzt wurde, sollte viel schlechtere Ergebnisse liefern, da sich Diboranat erst durch Zerstörung des $[\text{Cl}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]^-$ entwickeln kann:



Bei Zugabe von Diboran wurde das BH_4^- nach Gleichung (75) in Diboranat umgewandelt. Da wir die Lösung auf 110°C erhitzen, war die Ausbeute an Triboranat wegen der in den Vordergrund tretenden Ätherspaltungen nach drei Tagen nur sehr gering. Neben den wahrscheinlich entstandenen Ätherspaltungsprodukten waren nur NaBH_4 und B_2H_6 nachzuweisen. Diese Versuchsergebnisse festigen die Vermutung, daß nur Diboranat in der Lage ist, in Gegenwart von AlCl_3 beschleunigt zu B_3H_8^- zu reagieren.

Schließlich haben wir in verschiedenen Ansätzen (Versuch 79) NaB_2H_7 mit AlCl_3 unter unterschiedlichen Bedingungen umgesetzt. Die jeweilige Bildungsgeschwindigkeit von Triboranat ist in Abb. XXIII aufgetragen:

1. Ansatz: Zum Vergleich Zersetzung von NaB_2H_7 zum Triboranat in DG ohne AlCl_3 -Zusatz bei -20°C und $+25^\circ\text{C}$ (Kurven a) und b) in Abb. XXIII, Meßwerte in Versuch 56).
2. Ansatz: NaB_2H_7 und AlCl_3 in DG (1,00:0,12) bei Raumtemperatur (Kurve c), Meßwerte in Versuch 79).
3. Ansatz: NaB_2H_7 und AlCl_3 in DG (1:1) bei Raumtemperatur, wobei entstandenes B_2H_6 über einen Rückflußkühler in die Lösung zurückgetropft wurde - im Unterschied zum 3. Ansatz in Versuch 66 - . Temperatur der Kühlmischung ungefähr -120°C , die der Reaktionslösung 25°C . Es traten an der Lösungsoberfläche hohe B_2H_6 -Konzentrationen auf. (Kurve d), Meßwerte in Versuch 79). Kurve d) zeigt die Bildungsgeschwindigkeit von Triboranat nach Versuch 66 (3. Ansatz) an, in welchem auf eine Zurückführung des gasförmig entstandenen B_2H_6 über einen Rückflußkühler verzich-

tet wurde. Außerdem haben wir hier bei der Darstellung der Lösung festes AlCl_3 zur eingefrorenen NaB_2H_7 -DG-Lösung gegeben, im Unterschied zu Versuch 79, 3. Ansatz, wo AlCl_3 in DG bei -196°C mit einer NaB_2H_7 -Lösung in DG versetzt wurde.

4. Ansatz: Wie 3. Ansatz, Versuch 79; Temperatur der Reaktionslösung 0°C , Umsetzung erfolgte ohne Rückflußkühler für B_2H_6 . (Kurve f), Meßwerte in Versuch 79).

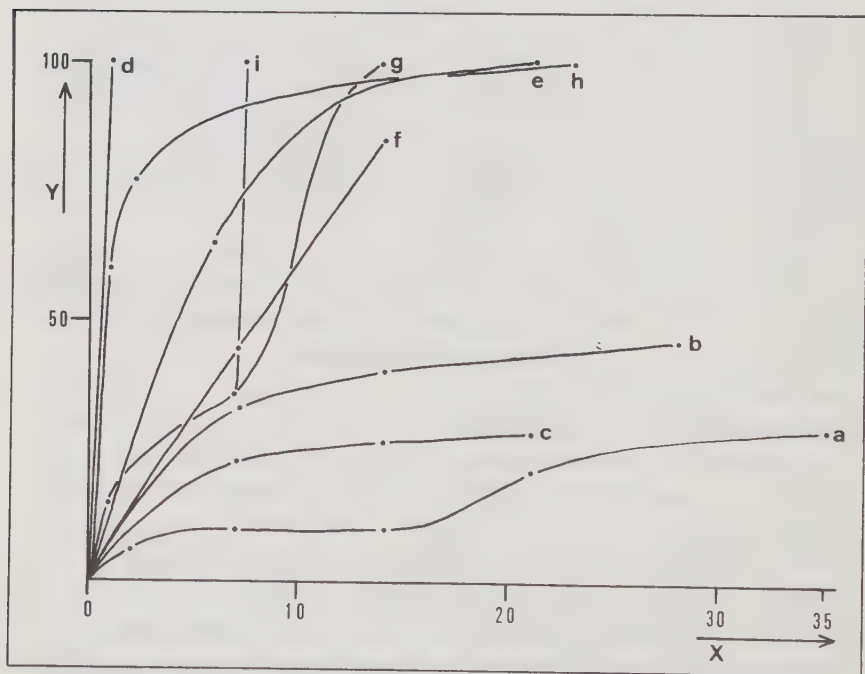


Abb. XXIII: Bildungsgeschwindigkeit von NaB_3H_8 aus NaB_2H_7 in Gegenwart von verschiedenen Mengen AlCl_3 in DG. Bedeutung der Buchstaben a bis i siehe Text auf Seite 93 und 94. $X = \text{Zeit/d}$; $Y = \text{gebildete Triboratanmenge in \% der bei vollständigem Umsatz zu erwartenden } \text{NaB}_3\text{H}_8\text{-Menge}$. Meßwerte in Versuch 79 und 66. Konzentrationsbestimmung von Triboranat in Gegenwart von Diboranat über das ^{11}B -KMR-Spektrum mit Hilfe eines Tricks: NaB_2H_7 reagiert im Gegensatz zu NaB_3H_8 rasch mit Olefinen; wir haben daher zu den Diglymlösungen Olefin zugegeben und konnten so das Triboranat-Signal separieren und vermessen.

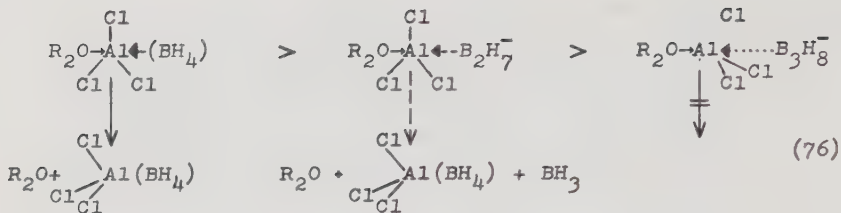
5. Ansatz: Auf einen hohen Überschuß festes AlCl_3 wurde bei -196°C NaB_2H_7 in DG aufpipettiert, die Mischung bei Raumtemperatur gerührt (Kurve g), Meßwerte in Versuch 79). Bei gleichen Konzentrationsverhältnissen wurde in Versuch 66, 5. Ansatz, festes AlCl_3 auf die eingefrorene NaB_2H_7 -Diglymlösung gegeben, Kurve h).

Zu einem Teil der Lösung aus dem 5. Ansatz haben wir nach 7 Tagen bei 25°C überschüssiges festes AlCl_3 zugefügt. Es resultierte Kurve i).

In 2 Fällen hatte sich demzufolge schon nach kurzer Zeit vollständig Triboranat gebildet.

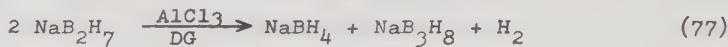
Erläuterung: NaB_2H_7 wird in Diglym bekanntlich langsam abgebaut, beschleunigt durch Temperaturerhöhung. Ein geringer AlCl_3 -Zusatz bewirkt eine nur geringe, ein 1:1-Zusatz jedoch schon eine erhebliche Beschleunigung der Triboranatbildung. Das im Gleichgewicht in die Gasphase entweichende Diboran scheint die Reaktionsgeschwindigkeit nur wenig zu beeinflussen; denn bei seiner Zurückführung in die Lösung entsteht B_3H_8^- nicht schneller. Legt man festes AlCl_3 vor und setzt eine Diglymlösung von NaB_2H_7 zu, so verläuft die beschleunigte Reaktion langsamer als im umgekehrten Fall. Dieser Sachverhalt ist noch nicht zu erklären. Überschuß von AlCl_3 hat über quantitative Komplexbildung $[\text{R}_2\text{O} \cdot \text{AlCl}_3 \cdot (\text{B}_2\text{H}_7)]^-$ eine raschere Umwandlung des B_2H_7^- zur Folge, gipfelnd in einer vollständigen Triboranatbildung bei Raumtemperatur innerhalb von weniger als zwei Stunden!

Interessant ist, daß sich das B_3H_8^- -Signal in Gegenwart von verhältnismäßig viel Aluminiumchlorid erst nach längerer Zeit zum Nonett (sichtbar als Septett)¹¹⁴⁾ aufschärft. Da die Tautomerie der 8 Wasserstoffatome durch AlCl_3 gestört sein muß, nehmen wir an, daß eine Säure-Base-Wechselwirkung zwischen $\text{AlCl}_3 \cdot \text{DG}$ und B_3H_8^- vorliegt. Die Basenstärke in der Reihe $\text{BH}_4^- > \text{B}_2\text{H}_7^- > \text{B}_3\text{H}_8^-$ nimmt allerdings wegen wachsender "Ladungsverteilung" ab, und diese Wechselwirkung ist daher nur schwach:

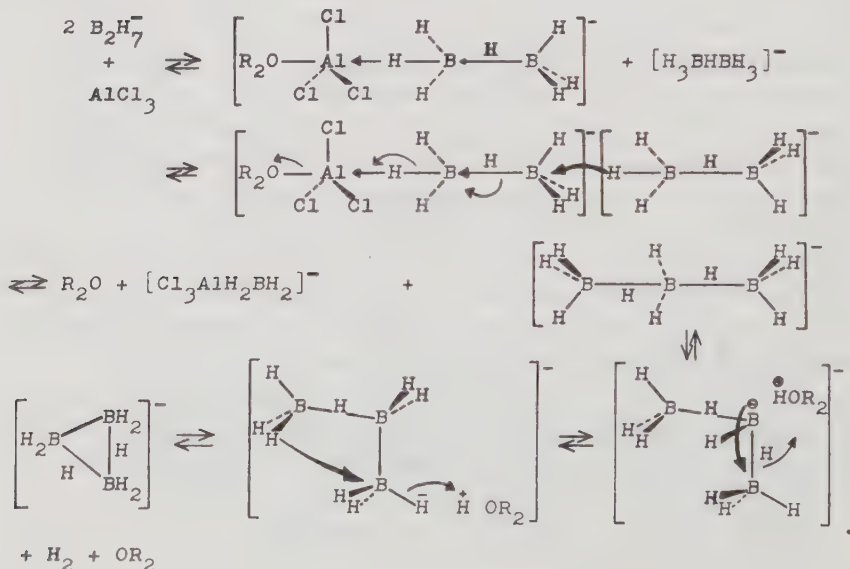


Möglicherweise entstehen nach einiger Zeit mehr und mehr Ätherspaltungsprodukte $(\text{RO})_n\text{AlCl}_{3-n}$, deren Basizität kleiner als die von AlCl_3 ist. Sie vermögen den Austausch (77) nicht mehr zu stören, was eine bessere Signalauflösung mit sich bringt (alle H-Atome in gleicher chemischer Umgebung).

Da die Bildung von Triboranat offenbar nur untergeordnet von der B_2H_6 -Konzentration, jedoch stark von der B_2H_7^- - und AlCl_3 -Menge abhängt, schlagen wir folgenden Reaktionsablauf für seine Bildung gemäß der Reaktionsgleichung

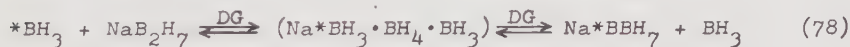


vor:



Das über AlCl_3 in Diglym polarisierte B_2H_7^- reagiert in DG also leichter mit einem unpolarisierten B_2H_7^- als zwei unpolare Diboranateilchen miteinander. Bei der darauffolgenden gehemmten, also die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmenden Spaltung des polarisierten B_2H_7^- -Teilchens entsteht $[\text{Cl}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]^-$, welches nur mit überschüssigem Diboran wieder aktiviert werden kann, welches jedoch sicherlich zum Teil selbst in Gegenwart von B_2H_6 in den für die B_3H_8^- -Bildung inaktiven $[\text{Cl}_3\text{AlH}]^-$ -Komplex und dessen Folgeprodukte (s.o.) zerfällt. Die Abspaltung des Protons aus $\text{B}_3\text{H}_{10}^-$ erfolgt dem obigen Schema nach besonders leicht an der positivsten, nämlich mittleren B-H-Bindung unter katalytischer Wirkung des Diglyms. Die sich anschließende Umlagerung und Hydridfreigabe - eventuell nach Entfernung eines Protons erleichtert - führt zum B_3H_8^- . Der hier vorgeschlagene Ablauf steht nicht in Einklang zu Untersuchungen von Gut¹¹⁵⁾, der als Zwischenprodukt ein B_2H_4 -Teilchen bei der Reaktion von NaBH_4 in Diglym mit B_2H_6 , allerdings unter andern Reaktionsbedingungen, postuliert.

Die Reaktion von NaB_2H_7 mit " BH_3 " in Abwesenheit von AlCl_3 läuft bekanntlich nur langsam ab, wahrscheinlich weil die Reaktionsdauer von (78)



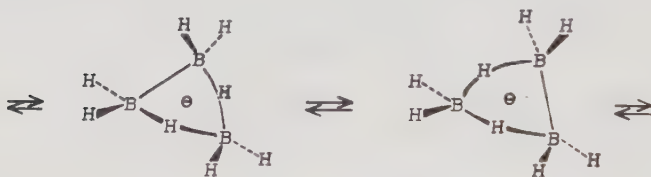
zu kurz ist, die $\text{B} \cdots \text{B} \cdots \text{B}$ -Bindung also nicht lange genug erhalten bleibt. Da die Wechselwirkung zwischen Diboran und Diglym nur sehr schwach ist (geringe Löslichkeit!), trifft die Annahme, BH_3 würde mit B_2H_7^- nicht reagieren, wohl nicht zu.

Gestützt werden die in diesem Kapitel gefundenen Zusammenhänge durch die Ergebnisse von Versuch 80, in dem NaBH_4 und Nbut_4BH_4 in THF mit B_2H_6 und AlCl_3 umgesetzt wurden. Hier trat wegen der besseren Löslichkeit von Nbut_4BH_4 in diesem Äther bevorzugt $\text{Nbut}_4\text{B}_2\text{H}_7$ auf, NaB_2H_7 nur sehr zögernd; denn die Base THF, die BH_3 im Gegensatz zu Diglym fest bindet und gut löst, kann besonders bei kleiner NaBH_4 -Konzentration wie im Falle des NaBH_4 in THF nur über eine hohe Aktivierungsschwelle vom BH_3 abgetrennt werden. Das gebildete Diboranat

zeigt in beiden Fällen keine Tendenz, mit dem durch THF besonders stark komplexierten AlCl_3 zu reagieren; die B_3H_8^- -Bildung blieb tatsächlich auch nach einer Woche noch aus!

Wir vermuten, daß ein ähnlicher Mechanismus der B_2H_7^- -Zersetzung, wie auf S. 96 beschrieben, auch in Abwesenheit von AlCl_3 abläuft, nur muß in diesem Fall eine viel größere Zahl von Stößen zweier B_2H_7^- -Teilchen aufeinander stattfinden, bis eine drei Boratome enthaltende Spezies entsteht. So erklärt sich die lange Umwandlungsdauer in B_3H_8^- (s.o.)

Es sind allerdings noch eingehende Untersuchungen durchzuführen, um diese Hypothesen zu stützen.



(Tautomerie im B_3H_8^-)

BIII: UMWANDLUNGSSCHEMA VON NaBH_4 IN NaB_3H_8 IN DIGLYM

Die Ergebnisse aus den Kapiteln BI und BII liefern die Möglichkeit, den Gesamtzersetzungsablauf von NaBH_4 in Gegenwart von AlCl_3 zum NaB_3H_8 zu verstehen. Der Übersicht halber sind nicht alle Teilschritte getrennt aufgeführt, sondern anhand des Kreisprozesses in Abb. XXIV dargestellt. Der Kreis beschreibt die im Laufe des Prozesses auftretenden und miteinander in Wechselwirkung stehenden Teilchen und damit gleichzeitig die Veränderungen, denen ein eingesetztes Al-Atom unterliegt, wenn es als AlCl_3 mit einem Vorrat von NaBH_4 in Diglym in Kontakt gebracht wird.

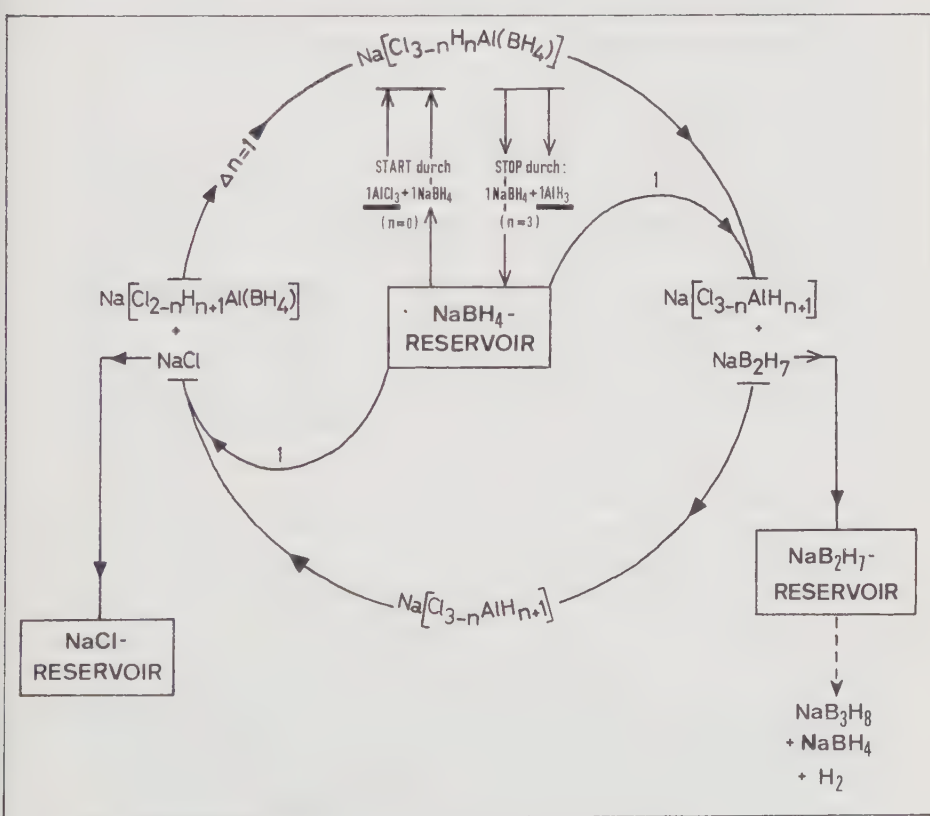
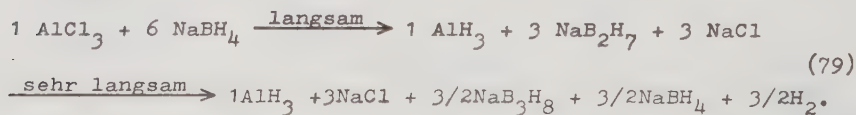


Abb. XXIV: Umwandlung von NaBH_4 in NaB_3H_8 in Anwesenheit von AlCl_3 in Diglym anhand eines Kreisprozesses. Kreisbedingung: $\Delta n = +1$ pro Umlauf ($n=0;1;2$).

Wir wollen kurz das Schicksal eines AlCl_3 in Anwesenheit eines NaBH_4 -Vorrates anhand des Kreislaufs besprechen. Das AlCl_3 nimmt NaBH_4 auf und reagiert anschließend mit einem weiteren NaBH_4 unter Bildung von NaB_2H_7 zu $\text{Na}[\text{Cl}_3\text{AlH}]$; das Diboranat sammelt sich und tritt mit den Teilchen im Kreislauf nicht mehr in Wechselwirkung. $\text{Na}[\text{Cl}_3\text{AlH}]$ reagiert mit weiterem NaBH_4 aus dem Reservoir unter Abspaltung von NaCl . Dieser Prozess wiederholt sich mit anschließend gebildetem $\text{Na}[\text{Cl}_2\text{HAl}(\text{BH}_4)]$ und auch mit dem danach entstehenden $\text{Na}[\text{ClH}_2\text{Al}(\text{BH}_4)]$, bis schließlich $\text{Na}[\text{ClAlH}_3]$ vorliegt. Dessen Reaktion mit NaBH_4 unter Abspaltung des Cl -Liganden als NaCl wäre zur Vollendung des Gesamtreaktionsablaufs nicht notwendig, da Monochloroalانات schon von sich aus rascher als die andern Chloroalانات unter NaCl - und Alanbildung zerfällt. AlCl_3 hat sich nach dreimaligem Kreisumlauf also in AlH_3 verwandelt, dabei sind insgesamt 6 NaBH_4 -Teilchen verbraucht worden.

Mögliche Reaktionen, wie die Bildung von $\text{AlClH}_2 \cdot \text{DG}$ oder die Substitution eines zweiten oder gar dritten Chlorids durch Boranat werden nicht diskutiert, da die Bildung von freien Chloralانات stark gehemmt ist und da bei Substitution eines Chlorids durch ein Boranat das Al -haltige Komplexeilchen bezüglich der weiteren BH_4^- -Aufnahme deaktiviert ist (s.o.). Aber selbst wenn man die Bildung von Di- oder Triborاناتoalانات fordert, so werden diese besonders rasch unter B_2H_6 -Abgabe mit Hilfe von NaBH_4 in Teilchen umgewandelt, die am Kreisprozess teilnehmen.

Aus dem Prozess nach Abb. XXIV läßt sich folgende Stöchiometrie entnehmen:



Mehr NaBH_4 im Reservoir beschleunigt den Kreisprozess. Überschüssiges AlCl_3 fördert die Zersetzung von $\text{B}_2\text{H}_7^- \rightarrow \text{B}_3\text{H}_8^-$, kann aber auch, je nach Menge, eine Beschleunigung der Diborاناتbildung bewirken, wobei Chlor-haltige Alانات übrigbleiben, die ihrerseits mit NaBH_4 weiteres NaB_2H_7 produzieren können. Im

Fälle $\text{AlCl}_3:\text{NaBH}_4$ wie 1:6 oder 1:6 wird das NaBH_4 , welches in der viel langsameren nicht durch AlCl_3 geförderten B_3H_8^- -Bildung entsteht, nicht mehr am Kreisprozess teilnehmen, da dieser bereits abgeschlossen ist.

Über die Geschwindigkeit der einzelnen Umläufe in Abb. XXIV läßt sich folgendes sagen: Die B_2H_7^- -Bildung erfolgt bei den ersten beiden Umläufen ähnlich rasch, da der $[\text{Cl}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]^-$ -Komplex nicht quantitativ entsteht, dafür aber die Konzentration an freiem Boranat (zur B_2H_7^- -Bildung) größer ist; der Komplex $[\text{Cl}_2\text{HAl}(\text{BH}_4)]^-$ wird dafür vermehrt gebildet und die NaBH_4 -Konzentration ist in diesem Falle kleiner. Beim Übergang in den dritten Umlauf erwarten wir eine deutliche Geschwindigkeitsabnahme, weil der Boranat-Ligand in $[\text{ClH}_2\text{Al}(\text{BH}_4)]^-$ viel weniger polarisiert ist als in den andern beiden Fällen. Der zugrunde liegende Effekt wurde oben schon erwähnt. (S. 61 : Die elektronenziehende Wirkung ändert sich von $-\text{AlCl}_2$ nach $>\text{AlCl}$ mehr als von AlCl_3 nach $-\text{AlCl}_2$.)

Im besprochenen Kreisprozess wurde das Schicksal von nur einem Al-Teilchen behandelt. In Wirklichkeit liegen anfangs sehr viele AlCl_3 -Moleküle beim Reaktionsstart vor. Sie durchlaufen den Kreisprozess nicht synchron, sondern die Reaktionszeiten streuen um einen Mittelwert. Das hat zur Folge, daß Verbindungen aus einem Umlauf mit Verbindungen aus einem anderen in Wechselwirkung treten können.

Im Diagramm der Abb. XXV ist die Stoffbilanz als Funktion der Zeit aufgetragen (Versuch 25,56). Im speziellen Fall $1\text{AlCl}_3/3\text{NaBH}_4$ bleibt formal die Hälfte des eingesetzten Chlors übrig, was aber im Prinzip nichts am qualitativen Verlauf der Kurven in Abb. XXV ändert (Zeitskala verkürzt sich, Schlußmenge an NaBH_4 wird kleiner, B_3H_8^- -Menge wächst).

Das System $\text{AlCl}_3/\text{NaBH}_4$ ist also nicht stabil, es verwandelt sich wegen der hohen Bildungswärme von NaCl und zugleich hohen Polymerisationstendenz von AlH_3 zunächst in das metastabile NaB_2H_7 , welches sich in einer sehr langsamen Reaktion in das stabilere NaB_3H_8 umsetzt. Dieser Prozess wird außerdem durch Entropievermehrung wegen der H_2 -Entwicklung gefördert.

Diboranat selbst bewirkt keine Reaktionsbegünstigung, eher das Gegenteil, weil es sich im Reaktionsraum staut. Würde es schnell abgebaut, so läge ein weiterer, die Reaktionsgeschwindigkeit beschleunigender Prozess vor. Ganz allgemein gilt: Wenn der Druck durch NaBH_4 - oder AlCl_3 -Vermehrung oder der Zug durch AlH_3 , NaCl oder NaB_2H_7 erhöht wird, läuft der Prozess rascher ab!

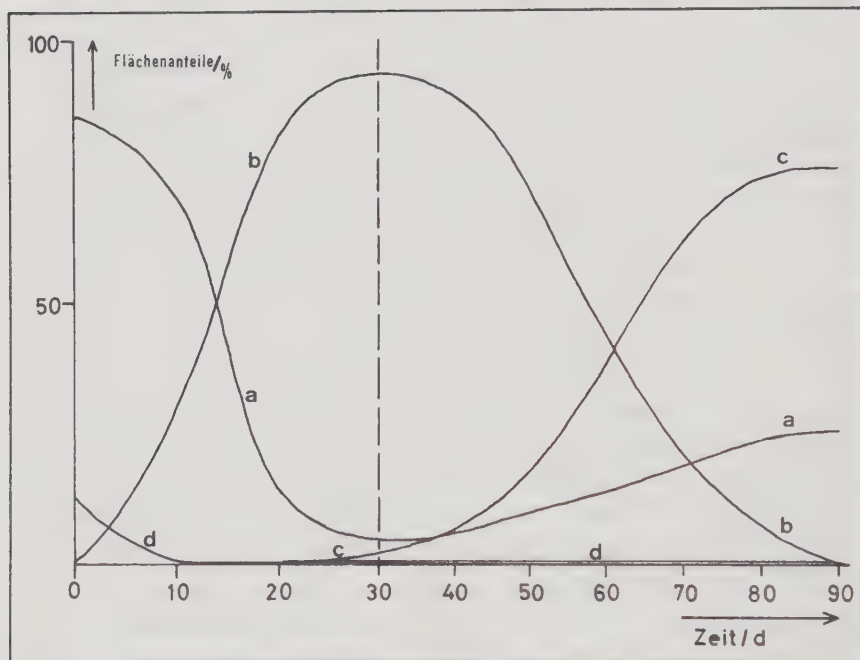


Abb. XXV: (in Anlehnung an Abb. VI)

Gesamtstoffbilanz im System $\text{AlCl}_3/6\text{NaBH}_4$ in Abhängigkeit von der Zeit, ermittelt anhand von ^{11}B -KMR-Spektren (vergl. hierzu Text zu Abb. XXIII).

Kurve a : Signalfläche von NaBH_4
 Kurve b : " NaB_2H_7
 Kurve c : " NaB_3H_8
 Kurve d : " der Al-B-haltigen Komplexe.

Summe der Flächen auf 100 normiert; Flächenwerte von a und d entsprechen den Konzentrationen, die von b und c müssen durch 2 bzw. 3 dividiert werden.

BIV. VERALLGEMEINERUNG VOM SYSTEM $\text{AlCl}_3/\text{NaBH}_4/\text{Diglym}$
AUF $\text{M}(\text{M}'\text{H}_4)/\text{M}''\text{Cl}_3/\text{LÖSUNGSMITTEL}$

Das System $\text{AlCl}_3/\text{NaBH}_4$ wurde in all seinen Varianten in Diglym ausführlich behandelt. Die Frage erhebt sich, ob man die Resultate zum Verständnis anderer ähnlicher Systeme (vergl. Abschnitt BII.1 und BII.2) heranziehen kann. Durch Veränderung einzelner Komponenten soll in den folgenden Kapiteln mit Hilfe von zusätzlichem Experimentalmaterial der Wert der Ergebnisse geprüft werden.

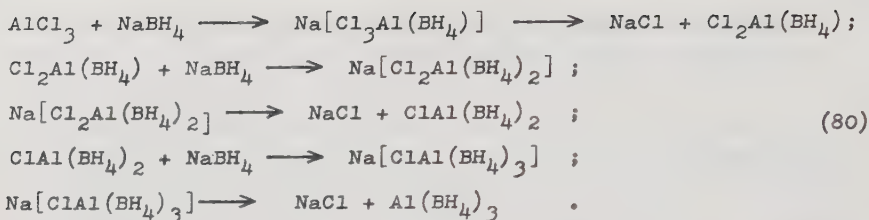
BIV.1. Lösungsmittelabhängigkeit des Systems $\text{AlCl}_3/\text{NaBH}_4$

Drei Funktionen kann das Lösungsmittel in dem System $\text{AlCl}_3/\text{NaBH}_4$ ausüben:

1. Solvation des Kations,
2. Addition an AlCl_3 ,
3. Übertragung thermischer Energie auf das Komplexeilchen zur Abspaltung von $\text{BH}_3 \cdot \text{LM}$.

a) Benzol: Benzol kann keine dieser Funktionen erfüllen, da seine Basizität zu gering ist. Allerdings löst sich AlCl_3 in Benzol recht gut, so daß schon bei Raumtemperatur eine rasche und vollständige Umsetzung mit dem schwerlöslichen NaBH_4 beobachtet wurde (Daten in Versuch 90). Weil das im Gleichgewicht vorliegende NaBH_4 aber in zu kleiner Konzentration vorliegt, wurde keine Diboranatbildung beobachtet. Bei höheren Temperaturen tritt eine Reaktion nach b) ein.

b) Ohne Lösungsmittel: Beim Mischen der beiden Festprodukte AlCl_3 und NaBH_4 sollte bei Raumtemperatur keine Reaktion stattfinden¹⁶⁾ 10). Beim Erhitzen bildet sich bekanntlich $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ ¹⁶⁾. Wir schlagen folgenden Reaktionsablauf vor: Zuerst entsteht $\text{Na}[\text{Cl}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]$. Das Na^+ -Kation ist nicht solvatisiert und vermag durch seine polarisierende Wirkung diesen Primärkomplex zu zerstören. Es scheidet sich NaCl ab und $\text{AlCl}_2(\text{BH}_4)$ bleibt übrig²¹⁾. Dieses kann mit NaBH_4 weiterreagieren. Gesamttauf:

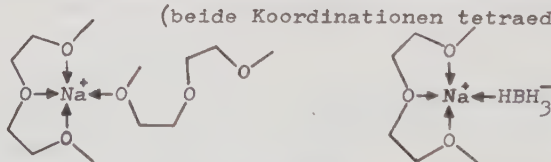


Diese Hypothese wird durch Untersuchungen von Sanderson ²⁰⁾ und Davies ²¹⁾ bestätigt.

Der in Gegenwart von NaCl, NaBH₄ u.a. ¹⁶⁾ verringerte Dampfdruck von Al(BH₄)₃ beruht zweifellos auf der Komplexbildung dieses Teilchens zu Na[ClAl(BH₄)₃] und Na[Al(BH₄)₄].

c) Diäthyläther: Diese schwache Base wird von stärker basischem NaBH₄ leicht aus ihrer Koordinationsstelle am AlCl₃ verdrängt, d.h. der Komplex Na[Cl₃Al(BH₄)] bildet sich weitgehend vollständig. Da Äther wegen des fehlenden Chelat-Effekts Na⁺ schlechter als z.B. Diglym solvatisiert, ist NaBH₄ in Ät₂O schlecht löslich. Diboranat entsteht daher nur langsam. Der Komplex ist deutlich besser löslich (Versuch 90).

d) Diglym: NaBH₄ ist in Diglym vergleichsweise gut löslich. Das beruht nicht etwa auf der erhöhten Basizität von Diglym im Vergleich zu OÄt₂, sondern auf seinem ausgezeichneten Chelat-Effekt. Nach Literaturangaben ¹⁰³⁾ kann Na⁺ maximal die Koordinationszahl vier erreichen. Möglicherweise wird die vierte Stelle hier von einem zweiten Diglym-Molekül belegt oder von BH₄⁻ ¹¹⁰⁾:

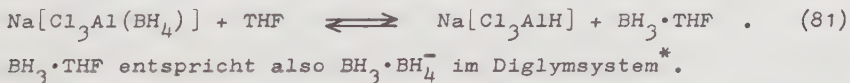


Die aus sterischen Gründen schwache Addition des zweiten OR₂ mit nur einem Sauerstoffatom (Chelat-Effekt nicht wirksam) könnte ein Grund dafür sein, daß die nach BII dargestellten Na⁺-Komplexe so unterschiedlichen Diglymgehalt aufweisen. Da die Basizität einer endständigen Äthergruppierung in DG-CH₂CH₂-O-CH₃ wahrscheinlich größer als die von Ät₂O ist (sterischer Effekt), wird Diglym mit BH₄⁻ zum Teil erfolg-

reich konkurrieren. $\text{Na}[\text{Cl}_3\text{AlBH}_4]$ wird sich also nur im Gleichgewicht bilden. Außerdem kann NaBH_4 wegen seiner guten Löslichkeit in Diglym im ^{11}B -KMR-Spektrum erkannt werden. Die Diboranatbildung in Diglym wurde bereits besprochen (s.o.).

e) Monoglym: In Monoglym sind ähnliche Verhältnisse wie in Diglym zu erwarten, vergl. Versuch 90. Allerdings ist die Komplexbildung $\text{Na}[\text{Cl}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]$ in Monoglym bei gleicher Tendenz, Diboranat zu bilden, deutlich bevorzugt. Da für die B_2H_7^- -Bildung Komplex- und Boranat-Konzentration verantwortlich sind und da sich in d) und e) deren Konzentrationsverhältnisse umkehren, ist dieser Befund nicht erstaunlich. Man kann folgern, daß Diglym Na^+ besser komplexiert (mehr NaBH_4 in Lösung), gleichzeitig AlCl_3 gegenüber etwas höhere Basizität als Monoglym besitzt (weniger Komplex).

f) Tetrahydrofuran: THF hat die größte Basizität von den besprochenen Äthern. Dennoch löst es im Gegensatz zu Diglym NaBH_4 nur schlecht. $\text{Na}[\text{Cl}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]$ löst sich dagegen in THF besser als NaBH_4 und ist daher im ^{11}B -KMR-Spektrum nachzuweisen. Es liegen insofern ähnliche Verhältnisse wie in OÄt_2 vor. Allerdings macht sich die erhöhte Basizität des THF auf andere Weise bemerkbar. Es greift nämlich das Trichloroboratanalanat nach folgender Reaktionsgleichung an:



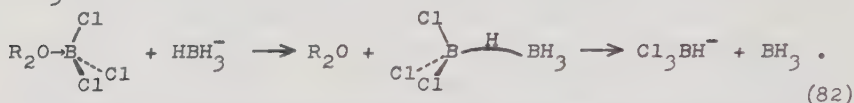
LiBH_4 und Nbut_4BH_4 bilden wegen ihrer größeren Löslichkeit in THF bevorzugt MB_2H_7 . Nach einem Beispiel aus der Literatur ³¹⁾ : $\text{LiBH}_4 + \text{Al}(\text{BH}_4)_3$ statt AlCl_3 in THF ließ sich neben der Komplexbildung $\text{Li}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$ tatsächlich ein Quartett bei 25 ppm im ^{11}B -KMR-Spektrum nachweisen (Lage für Diboranat), das im Laufe der Zeit wuchs.

* Tatsächlich verhalten sich beide Teilchen z.B. in der Hydroborierungsreaktion analog (s.u.).

BIV.2. Kationenabhängigkeit im System $\text{MCl}_3/\text{NaBH}_4/\text{Diglym}$

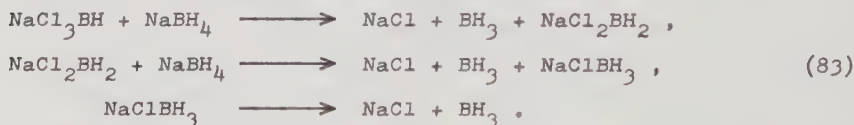
Verantwortlich für die Stabilität von $\text{Na}[\text{Cl}_3\text{M}(\text{BH}_4)]$ ist neben dem Lösungsmittel auch die Acidität von MCl_3 . Es wurden nach Versuch 91 BCl_3 , AlCl_3 und GaCl_3 in Diglym miteinander verglichen.

a) $\text{BCl}_3/\text{NaBH}_4$: Bor besitzt die größte Elektronegativität der drei Elemente B, Al, Ga¹¹⁶⁾. Die Cl-Liganden erhöhen zudem noch seine Fähigkeit, Elektronen anzuziehen; und ein Angriff von BH_4^- bewirkt den praktisch ungehemmten Übergang von Hydrid zum BCl_3 :



Das rasch entstehende Diboran kann weder durch Diglym noch durch NaBH_4 ausreichend schnell aufgefangen werden und entweicht daher zum großen Teil in die Gasphase. Ähnliche Effekte sind bei der Reaktion von $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{AlClH}_2$ mit B_2H_7^- in Kapitel BII.5 beschrieben worden. Auch hier entwich spontan B_2H_6 , obwohl in einer langsamen Reaktion BH_3 von AlClH_2 und von ClAlH_3^- aufgenommen wird. Die Aufnahmekapazität von Diglym ist zu klein, um größere Mengen B_2H_6 in Lösung zurückzuhalten.

Wir vermuten, daß die Reaktion BCl_3 mit NaBH_4 in Diglym nach folgendem Schema im Anschluß an (82) weiterläuft:



Teilchen wie ClBH_3^- konnten allerdings bisher nie nachgewiesen werden, wahrscheinlich, weil sie zu rasch zerfallen¹⁷⁾.

(82) und (83) erfüllen nicht nur die Stöchiometrie, welche für diese schon lange bekannte Reaktion⁷⁹⁾¹¹²⁾ Literaturangaben zufolge gefordert wird, es leitet sich aus den Erfahrungen mit dem System $\text{AlCl}_3/\text{NaBH}_4$ auch ein plausibler Mechanismus zur Bildung von B_2H_6 ab.

b) $\text{AlCl}_3/\text{NaBH}_4$: Hier ist die Hydridübertragung vom BH_4^- auf AlCl_3 erschwert (ΔEN), daher tritt auch kaum freies BH_3 auf, sondern erst unter Mitwirkung von BH_4^- : $\text{BH}_3 \cdot \text{BH}_4^-$ (s.o.). Die Endprodukte in a) und b) ähneln sich jedoch, weil in beiden Fällen MCl_3 in MH_3 überführt wird. Damit liegt auch ein analoger Reaktionsmechanismus nahe.

c) $\text{GaCl}_3/\text{NaBH}_4$: Die Elektronegativität steigt von Al (1,47) zu Ga (1,82) an¹¹⁶⁾. Das System $\text{GaCl}_3/\text{NaBH}_4$ sollte daher in seinem Verhalten zwischen $\text{BCl}_3/\text{NaBH}_4$ und $\text{AlCl}_3/\text{NaBH}_4$ liegen. Die Boranatgruppe am $[\text{Cl}_3\text{Ga}(\text{BH}_4)]^-$ sollte aufgrund höherer Deformation des BH_4^- -Liganden leichter als die am $[\text{Cl}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]^-$ in B_2H_7^- überführbar sein. Diese Vermutung wird durch Versuch 92 und Abb. XXVI glänzend bestätigt. Der postulierte Komplex $\text{Na}[\text{Cl}_3\text{Ga}(\text{BH}_4)]$ existiert tatsächlich noch, bildet aber bereits deutlich schneller Diboranat als der entsprechende Al-Komplex. Mit der Analogie in der Diboranatbildung liegt die Vermutung nahe, daß sich der Ga-Komplex nach einem ähnlichen Mechanismus wie der Al-Komplex zersetzt. Weil in der Lösung von $\text{Na}[\text{Cl}_3\text{Ga}(\text{BH}_4)]$ wesentlich mehr B_2H_7^- vorliegt, haben sich zwangsläufig in rascher Reaktion Hydrid-reichere Komplexe gebildet, deren BH_4^- -Liganden im Gemisch mit BH_4^- des Ausgangskomplexes ein schlecht aufgelöstes Quintett bei höherem Feld (+36,8 ppm) im ^{11}B -KMR-Spektrum erzeugen (vergl. Abb. II).

Dieses Ergebnis widerspricht den Angaben nach Cotton und Wilkinson¹¹⁶⁾, die eine Abnahme der Säurestärke von $\text{BCl}_3 \rightarrow \text{AlCl}_3 \rightarrow \text{GaCl}_3$ beschreiben. Wir können nach c) diese Aussage gegenüber der Base Boranat nicht bestätigen.

Verallgemeinert man das Reaktionsprinzip auf andere MX_n -Verbindungen wie z.B. InCl_3^* , SiCl_4 , BeCl_2 etc.^{5) 14) 19)}, so kann man je nach Acidität der Halogenide stets einen Abbau von BH_4^- zum B_2H_7^- erwarten, wenn nicht gleich BH_3 freigesetzt wird. Bei SiCl_4 beispielsweise müßten eigentlich metastabile Boranatkomplexe zu erhalten sein, die sich über Bildung von B_2H_7^- zersetzen²²⁾. Die Stabilität solcher, bisher erst bei tiefer Temperatur erhaltenen Verbindungen sollte durch Substitution des Chlors durch Wasserstoff erhöht werden²²⁾. SiH_4 reagiert

* - falls nicht reduziert -

wegen zu kleiner Acidität jedoch nicht mehr mit Boranat.

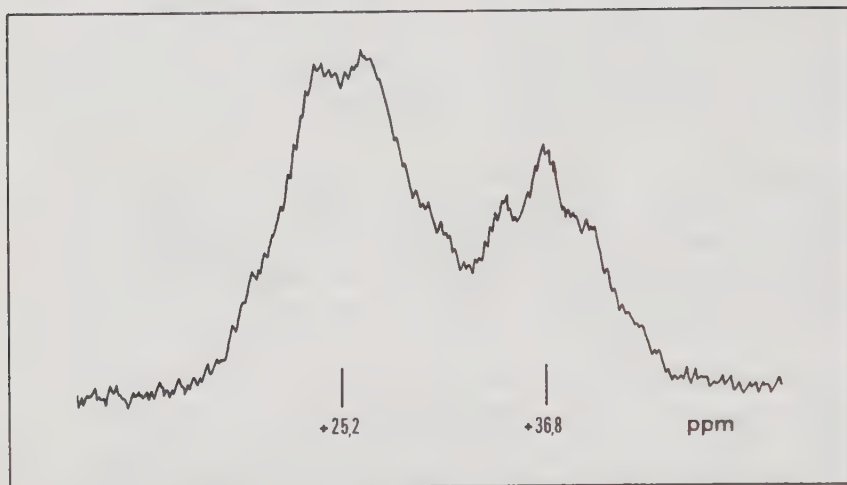


Abb. XXVI: ^{11}B -KMR-Spektrum einer Lösung aus GaCl_3 und NaBH_4 in DG (1:1).

BIV.3. Kationenabhängigkeit im System $\text{MBH}_4/\text{AlCl}_3/\text{Diglym}$

Ein Kationeneffekt im System $\text{MBH}_4/\text{AlCl}_3/\text{Diglym}$ wurde bereits in Kapitel BI beschrieben; je größer der effektive Kationenradius ist ($\text{Li}^+ > \text{Na}^+$ z.B.), desto weniger ist Ionenpaarbildung und umso mehr B_2H_7^- -Bildung zu erwarten. Auf die Komplexbildung selbst übt das Kation in Diglym wahrscheinlich nur wenig Einfluß aus, weil Diglym einen besonders starken Chelat-Effekt bewirkt.

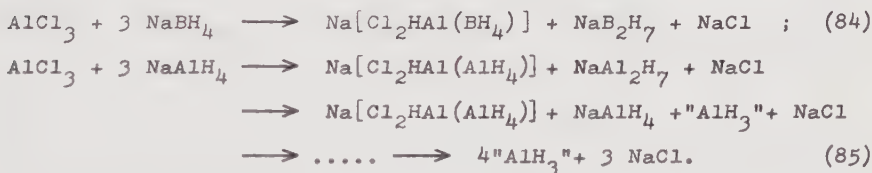
BIV.4. Kationenabhängigkeit im System $\text{NaMH}_4/\text{AlCl}_3/\text{Diglym}$

Wir wollen versuchen, mit Hilfe des abgeleiteten Reaktionsprinzips beim $\text{AlCl}_3/\text{NaBH}_4$ -System, den noch nicht geklärten Reaktionsablauf $3\text{NaAlH}_4 + \text{AlCl}_3 \xrightarrow{\text{DG}}$ zu verstehen.

M wird die Basizität der komplexierten Hydride in MH_4^- bestimmen und damit entscheiden, wie leicht die Hydridübertragung auf

auf AlCl_3 erfolgt.

Wegen der im Vergleich zum Bor geringeren Elektronegativität wird es in Analogie zur Reaktion $3 \text{NaBH}_4 + \text{BCl}_3$ (vergl. BIV.2) leicht zu einer Hydridübertragung kommen, weil das Aluminium-Atom im AlCl_3 stark positiviert ist. Das entweder direkt oder über Al_2H_7^- gebildete AlH_3 polymerisiert rasch. Hierin liegt wahrscheinlich der Hauptunterschied zwischen den beiden Reaktionen (84) und (85):



In Reaktion (85) steht sämtliches NaAlH_4 wegen der hohen Polymerisationstendenz von AlH_3 wieder zur Verfügung und kann so quantitativ in $(\text{AlH}_3)_n$ umgewandelt werden, während NaB_2H_7 seinen Boranatgehalt nur sehr langsam abbaut nach der schon beschriebenen Reaktion:



Reaktion (85) nennt man nach ihrem Entdecker auch Schlesinger-Reaktion⁷⁵⁾, für die hier ein einfacher Reaktionsablauf vorgeschlagen wurde. Es sind in der Literatur allerdings noch andere Reaktionsmechanismen vorgeschlagen, (für $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3/\text{OÄt}_2$ z.B.¹⁰⁷⁾).

Die in Abschnitt BIV beschriebenen Reaktionsschemata führen 1. über plausible Schritte zu den richtigen Endprodukten und gestatten 2. die Betrachtung solcher Reaktionen unter gemeinsamen Gesichtspunkten!

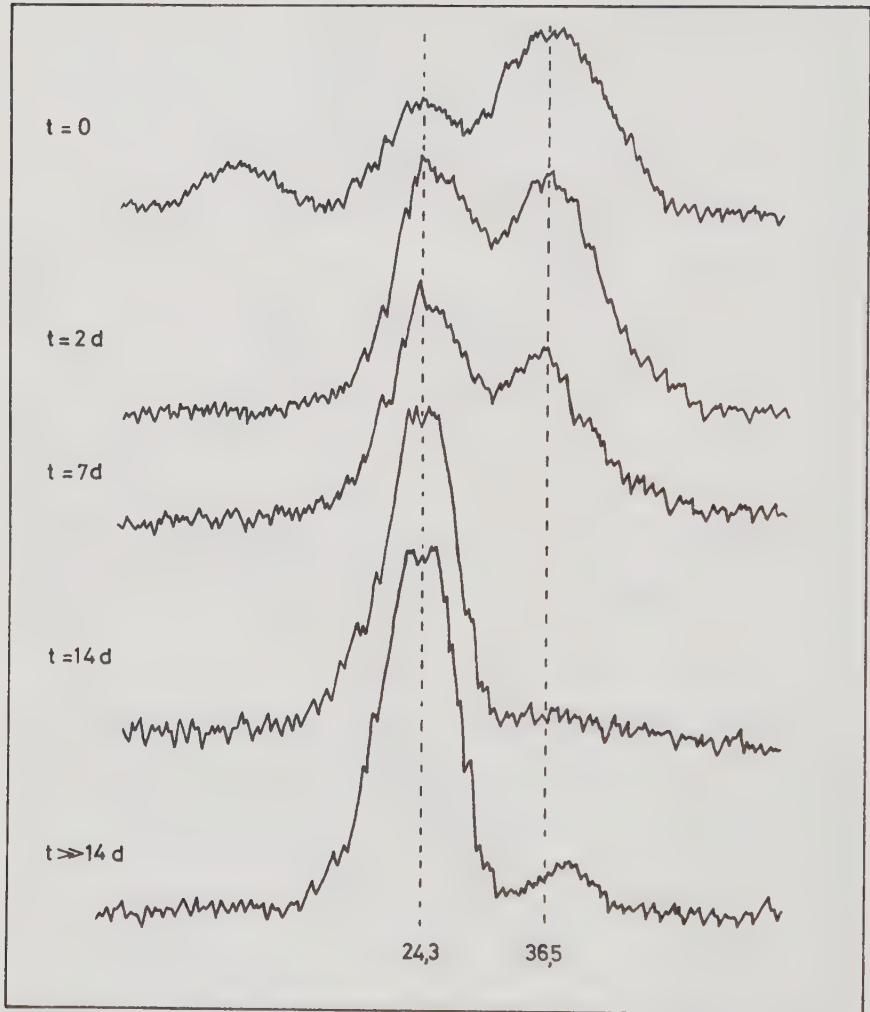


Abb. XXVII: ^{11}B -KMR-Spektrum einer Lösung von $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ in DG mit NaCl (1:4) in Abhängigkeit der Zeit bei 25°C . Ein Großteil des NaCl bleibt ungelöst. (Vergl. Versuch 30).

BV. REAKTION VON NaCl MIT $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ IN DIGLYM

Setzt man $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ in Diglym mit festem NaCl um, so bildet sich den ^{11}B -KMR-Spektren zufolge langsam fast ausschließlich NaB_2H_7 (siehe Versuch 30 und Abb. XXVII, Seite 110.) Vergleicht man diese Reaktion mit der von NaBH_4 mit AlCl_3 , in welcher ebenfalls NaB_2H_7 entsteht, so kann man folgern, daß beide Systeme, $\text{NaCl}/\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ wie auch $\text{NaBH}_4/\text{AlCl}_3$ thermodynamisch nicht stabil sind. NaCl kann also nicht (allein!) für ihren Ablauf verantwortlich sein. Wahrscheinlich spielt in beiden Fällen die Bildung von polymerem AlH_3 eine große Rolle.

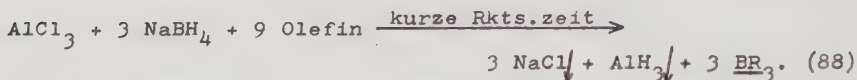
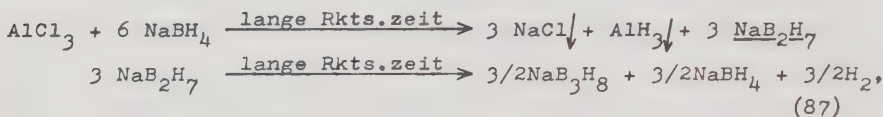
Mit dem Auftauchen eines Austauschsignals bei ungefähr $\delta 6,5\text{ ppm}$ in Abb. XXVII liegt die Bildung von $\text{Na}[\text{ClAl}(\text{BH}_4)_3]$ im ersten Schritt nahe ($\delta^{11}\text{B}$ von $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ in Diglym : $+33,8\text{ ppm}$, $\delta^{11}\text{B}$ von $\text{Na}[\text{ClAl}(\text{BH}_4)_3]$ nach Versuch 49 : $+36,1\text{ ppm}$). Dieses kann sich wegen seines relativ hohen BH_3 -Dampfdrucks folgendermaßen umwandeln (vergl. Versuch 49) :



$\text{BH}_3 \cdot \text{DG}$ kann mit freiem NaBH_4 , welches mit den Komplexen im Gleichgewicht steht, zu NaB_2H_7 weiterreagieren (Signal bei -1 ppm für $\text{BH}_3 \cdot \text{DG}$ verschwindet zugunsten eines Quartetts bei $+25\text{ ppm}$). Über weitere BH_3 -Abspaltungsvorgänge mit Hilfe von BH_4^- wird die Reaktion mutmaßlich bis zur Entstehung von $(\text{AlH}_3)_n$ ablaufen. Wegen fehlender experimenteller Daten wollen wir hierauf jedoch nicht näher eingehen.

BVI. ZUR HYDROBORIERUNG MIT DEM H.C.BROWN'SCHEN REAGENS

Bekanntlich ist NaBH_4 allein nicht in der Lage, Olefine zu hydroborieren. In Gegenwart von AlCl_3 findet jedoch eine verhältnismäßig rasche Reaktion mit dem Olefin statt ¹⁾. Aus dem Vergleich von Umsetzung (87) (s.o.) mit (88) (nach H.C.Brown ¹⁾) geht hervor, daß die Triboranatbildung aus NaB_2H_7 bei Olefinzugabe zu $\text{AlCl}_3/\text{NaBH}_4/\text{Diglym}$ völlig unterbleibt:



Das ist verständlich, weil in (88) kein NaB_2H_7 auftaucht, nach Kapitel BII.6 die Voraussetzung für das Entstehen von NaB_3H_8 . Ein weiterer Unterschied zwischen (87) und (88) liegt im NaBH_4 -Bedarf. Auf den ersten Blick scheinen diese beiden Reaktionen also wenig gemeisam zu haben. Wie aus den nachstehenden Untersuchungen hervorgeht, bestätigt die Umsetzung nach (88) hingegen die in den vorigen Abschnitten entwickelten Vorstellungen über das reaktive Verhalten der beiden Komponenten AlCl_3 und NaBH_4 und hängt daher eng mit einer Reaktion nach (87) zusammen.

BVI.1. Diboranat als Hydroborierungsagens

In Versuch 81 sind alle Verbindungen aus Abschnitt BII und weitere B-H-Verbindungen mit 1-Hexen auf ihre Hydroborierungsaktivität untersucht worden. Wir haben die Reaktionsgeschwindigkeiten anhand von ¹¹B-KMR-Spektren beobachtet und festgestellt, daß nur BH_3 -Ätherlösungen (THF, Diglym) und NaB_2H_7 in Diglym, sowie $\text{Nbut}_4\text{B}_2\text{H}_7$ in Benzol das Olefin in 15 Minuten vollständig hydroborieren. Mit deutlichem Abstand schließen sich die chlor- und boranatreichen Alane und Alanate an. Die Aktivität gegenüber dem Olefin sinkt mit abnehmendem Cl- und

BH_4 -Gehalt. $\text{Na}[\text{H}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]$ ist das einzige der untersuchten Boranatoalanate, das mit 1-Hexen nicht reagiert. Diese Reaktivitätsfolge geht mit der in Kapitel BII besprochenen Polarität des BH_4 -Liganden einher.

NaB_2H_7 ist also wie $\text{BH}_3 \cdot \text{OR}_2$ ein hochaktives Hydroborierungsreagens, das ohne große Aktivierungsschwelle exotherm mit einer Doppelbindung abreagiert. Da $\text{BH}_3 \cdot \text{DG}^*$ beim Zersetzungsprozess des Systems $\text{AlCl}_3/\text{NaBH}_4$ nicht auftritt, steht zur Diskussion, ob NaB_2H_7 die aktive Spezies im Brown'schen Hydroborierungsagens ist. Wir haben in Versuch 82 eine Lösung dieses Reagens mit überschüssigem Hexen versetzt und mit Hilfe der ^{11}B -KMR-Spektrographie zeitlich verfolgt (Abb. XXVIII S. 114). Man ersieht daraus Folgendes: NaB_2H_7 wird von Olefin sofort verbraucht. Das $[\text{Cl}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]^-$ -Signal selbst wird nur sehr langsam kleiner und verschiebt sich nach einiger Zeit zu höherem Feld. Es verschwindet schließlich im Verlauf der Reaktion im NaBH_4 -Signal. Das direkt nach Abreagieren der BH_3 -Komponente aus Diboranat naturgemäß stärker werdende NaBH_4 -Quintett wird im Laufe der Zeit wieder kleiner. Die Lösung trübt sich (unter Ausfällung von NaCl , später AlH_3). Unter Benutzung der Kenntnisse, die wir aus dem Kreislauf in Abb. XXIV gewonnen haben, nehmen wir an, daß durch die im Fortgang des Geschehens entstehenden Boranatoaluminat-Komplexe NaB_2H_7 nachgeliefert wird. Man kann diesen Nachbildungsprozess sehr schön demonstrieren, wenn man anfangs nur soviel Olefin zugibt, daß das vorhandene Diboranat gerade vollständig abreagiert. In kurzer Zeit entsteht neues Diboranat, das bei erneuter Olefinzugabe verschwindet. Dieses Wechselspiel läßt sich wiederholen, doch wird mit fortschreitender Reaktion die B_2H_7^- -Bildungsgeschwindigkeit immer kleiner (vergl. Zeitskala in Abb. VI, sowie Versuch 85). Ein Beispiel ist in Abb. XXIX ge-

* Wenn $\text{BH}_3 \cdot \text{DG}$ entstünde, würde es sehr rasch mit freiem NaBH_4 weiterreagieren. Tatsächlich verlieren die $[\text{Cl}_{3-n}\text{H}_n\text{Al}(\text{BH}_4)]^-$ -Komplexe in Lösung erst dann in meßbarer Menge Diboran, wenn sie mit NaBH_4 in Wechselwirkung treten. Ganz auszuschließen ist die Bildung von $\text{BH}_3 \cdot \text{DG}$ aus Gleichgewichtserwägungen heraus natürlich nie. Sie ist bei ähnlich hoher Hydroborierungsaktivität von BH_3 gegenüber NaB_2H_7 , das in meßbaren Mengen auftritt, zu vernachlässigen!

Abb. XXVIII

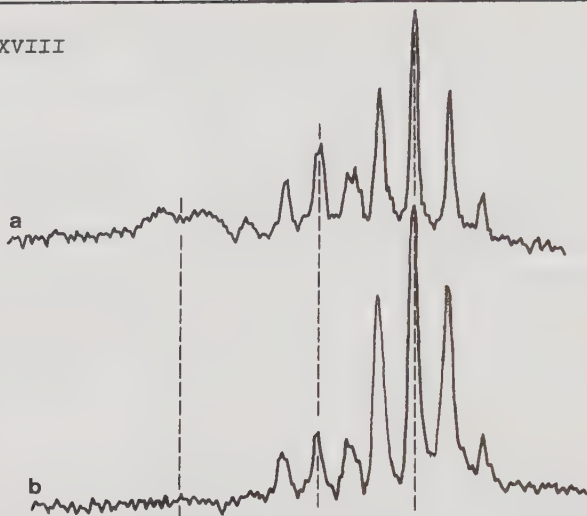


Abb. XXIX

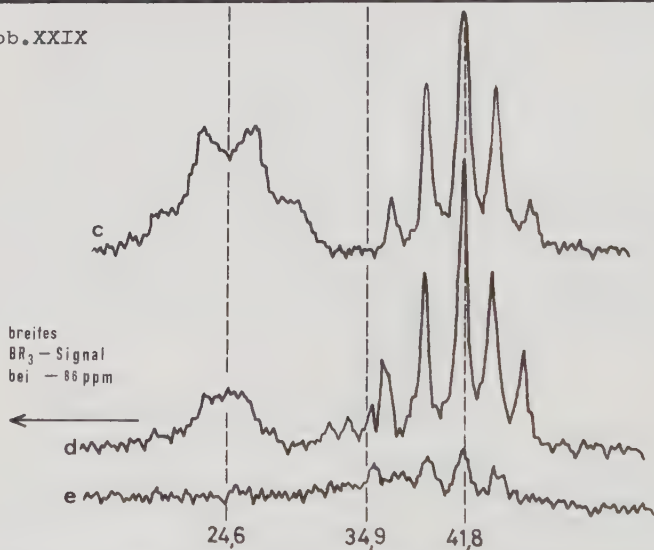


Abb. XXVIII und XXIX: Hydroborierung von 1-Hexen nach H.C. Brown mit AlCl_3 und NaBH_4 (1:3) in DGI

a : Spektrum der frischen Lösung vor Olefinzugabe.

b : Spektrum 2 Minuten nach Olefinzugabe (Über- oder Unterschub).

c : Spektrum nach Olefinzugabe im Unterschub eine Woche später.

d : Spektrum nach c 2 Minuten nach erneuter Olefinzugabe im Überschub.

e : Spektrum nach d 12 Stunden später.

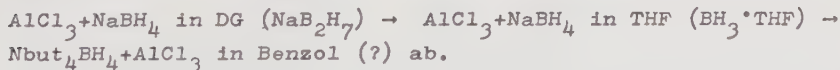
(Alle Vorgänge spielen sich bei 25°C ab.)

geben (S.114). Gleichzeitig mit dem Verschwinden von Diboranat taucht das breite, für die Bildung von BR_3 relevante Signal bei -86 ppm auf.

Olefine reagieren mit Lösungen aus reinem NaB_2H_7 wie im Brown'schen Hydroborierungsagens unter Freigabe der stöchiometrischen NaBH_4 -Menge:

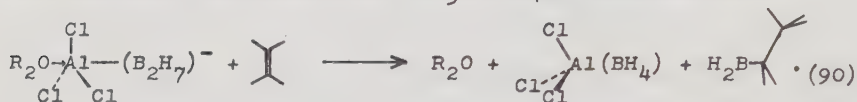


Das gleiche Verhalten zeigt $\text{Nbut}_4\text{B}_2\text{H}_7$ als Öl in Benzol, allerdings verläuft hier die Reaktion etwas langsamer. Um die Aktivität von $[\text{Cl}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]^-$ in Abwesenheit von B_2H_7^- bezüglich der Hydroborierung zu prüfen, haben wir einer $\text{Nbut}_4[\text{Cl}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]$ -Öl-Mischung mit Benzol Olefin zugeführt*. Tatsächlich nahm die Signalfäche des ^{11}B -KMR-Quintetts in 5 Stunden nur wenig ab, außerdem entstand kein BR_3 -Signal. Da diese Reaktionshemmung auf der Abwesenheit von Äther beruhen konnte ¹⁾, ließen wir noch $\text{Na}[\text{Cl}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]$ in THF mit Olefin reagieren. Das im Gleichgewicht mit dem Komplex stehende $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ reagierte wie erwartet rasch ab, die Intensität des Komplexquintetts im ^{11}B -KMR-Spektrum nahm schneller als in Benzol ab, allerdings langsamer als die des BH_3 -Signals. Das ist verständlich, da im polaren Lösungsmittel THF Boran als $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ freigesetzt werden kann, ähnlich wie in Diglym durch die stärkere Base BH_4^- als B_2H_7^- . So erklärt sich auch die verhältnismäßig schnelle Abnahme der Komplexkonzentration. Obwohl THF, dem Boranat in Diglym gegenüber, den Boranatoalankomplex in viel höherer Konzentration angreift, verläuft die Hydroborierung in Diglym deutlich schneller. Sie nimmt demzufolge in der Reihe:



* Diese enthält nach unsern Ermittlungen (s.o.) kein freies Diboranat im Gleichgewicht, ebenso wie eine frische Lösung aus AlCl_3 und NaBH_4 (1:1) in THF.

In Kapitel BII.5 wurde dargelegt, daß sich in Diglym ein Komplex $\text{Na}[\text{R}_2\text{O} \cdot \text{AlCl}_3 \cdot \text{B}_2\text{H}_7]$ aus AlCl_3 und NaB_2H_7 bildet. Sein Verhalten gegenüber Olefinen ist leicht vorauszusagen. Nach Versuch 87 (vergl. Abb. XXX) wandelt er sich nach Olefinzugabe unter BH_3 -Verlust zur Hydroborierung und unter Freigabe von Diglym in den stabileren $[\text{Cl}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]^-$ -Komplex um:



In dieser Reaktion liegt mutmaßlich ein Additions-Eliminations-Mechanismus vor!

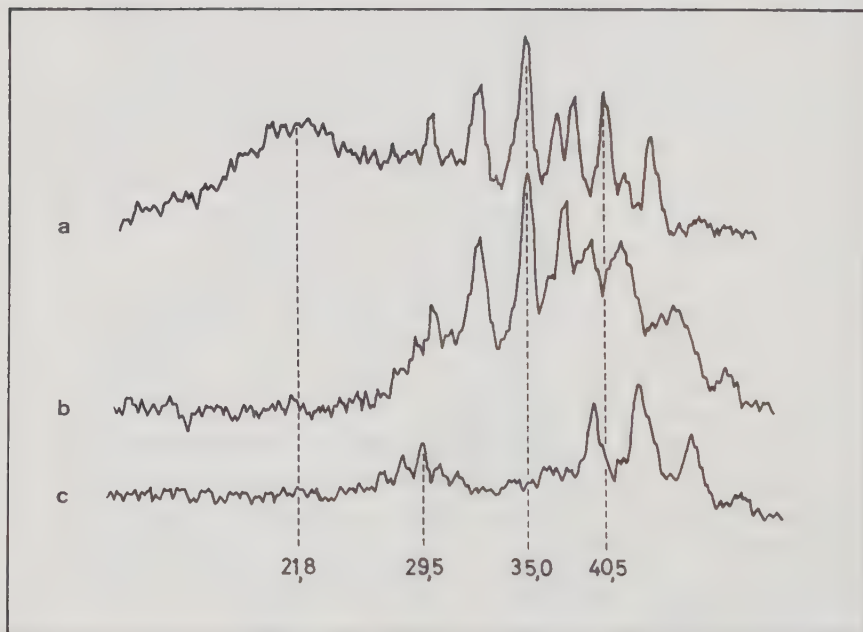


Abb. XXX: ^{11}B -KMR-Spektrum einer Lösung aus AlCl_3 und NaB_2H_7 in DG nach Versuch 87, Molverhältnis 1:1.

a : Lösung ohne Olefin.

b : Lösung 1 Minute nach Zugabe von überschüssigem Olefin (bei 25°C). Zusätzlich taucht BR_3 -Signal bei -86 ppm auf.

c : Lösung b nach 12 Stunden.

Weil der $R_2O \cdot Cl_3Al(B_2H_7)^-$ -Komplex vor Umsetzung mit dem Olefin in hoher Konzentration vorlag (abhängig von der zugesetzten $AlCl_3$ -Menge, vergleiche Abschnitt BII.5) entsteht bei rascher BH_3 -Abgabe an den ungesättigten Kohlenwasserstoff der bereits latent vorgebildete $Cl_3Al(BH_4)^-$ -Komplex in viel größerer Ausbeute als nach der Gleichgewichtskonstanten (BI.3) zu erwarten wäre*. Die schlechte Auflösung des BH_4^- -Signals beruht hier wahrscheinlich auf einem raschen Austausch nach:



der wegen der hohen Komplexkonzentration gut zu beobachten ist (vergl. Abb. XXXI).

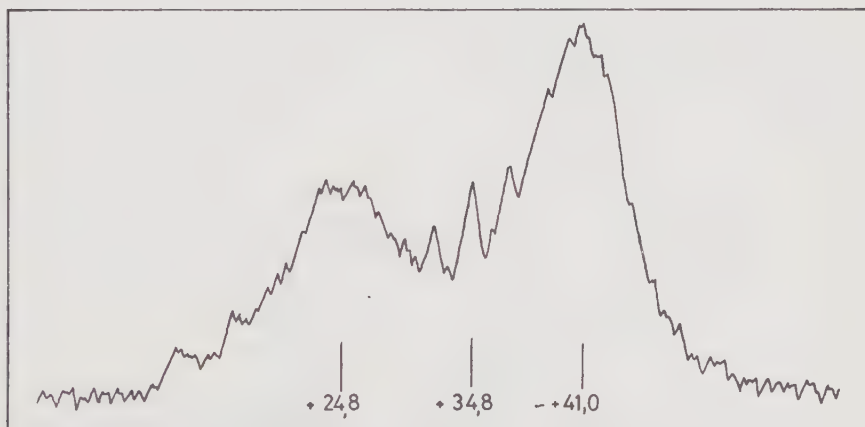


Abb. XXXI: ^{11}B -KMR-Spektrum einer frisch hergestellten, hochkonzentrierten Lösung von $AlCl_3$ und NaB_2H_7 (1:1; nach Abzug von DG als Öl vorliegend) mit hohem Austauschanteil des $NaBH_4$ -Signals. ^{11}B -Werte in ppm.

* Beim Verschwinden des von $R_2O \cdot AlCl_3(B_2H_7)^-$ erzeugten ^{11}B -KMR-Signals tritt ein kleines, unaufgelöstes Signal bei +29,5 ppm auf, das von NaB_3H_8 erzeugt wird. Hier finden wir die Annahme bestätigt, daß immer, wenn dieser Komplex gebildet wird, die Triboranatbildung beschleunigt erfolgt. Nach der Olefinzugabe wird das vorher verborgene Signal sichtbar (Versuch 87). In Abwesenheit von Diboranat wächst es nicht weiter, wird aber durch den Einfluß von überschüssigem Olefin auch nicht kleiner.

Mit fortschreitendem Abbau des $[\text{Cl}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]^-$ -Komplexes durch überschüssiges Olefin wächst die Auflösung des Hochfeldquintetts (von NaBH_4) und damit seine chemische Verschiebung von +40,5ppm auf ungefähr +42ppm. Die Austauschfähigkeit von NaB_2H_7 mit NaBH_4



ist deutlich kleiner als die nach (91), siehe Versuche 85 und 86, weil das BH_4^- -Resonanzsignal auch bei höherer Konzentration von Boranat nur im Vorgang (91) unaufgelöst bleibt. Wahrscheinlich ist der Komplex $[\text{Cl}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]^-$ kinetisch labiler als NaB_2H_7^* (vergl. Abb.VI).

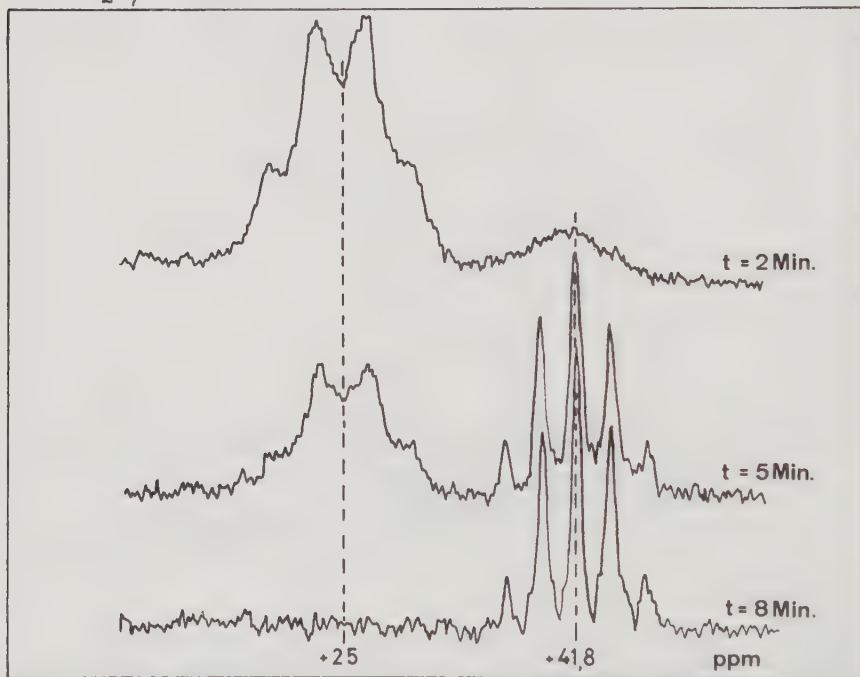


Abb.XXXII: ^{11}B -KMR-Spektren einer NaB_2H_7 -DG-Lösung nach Zusatz von Olefin zur Abschätzung des BH_4^- -Austauschanteils.

* Daß der Austausch im $[\text{Cl}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]^-/\text{BH}_4^-$ -System ähnlich wie beim $\text{B}_2\text{H}_7^-/\text{BH}_4^-$ -Austausch nur beim BH_4^- -Signal sichtbar wird, liegt möglicherweise an den unterschiedlichen Verweilzeiten des Boranateilchens in den verschiedenen chemischen Umgebungen.

BVI.2. Reaktionsgeschwindigkeit der Hydroborierung

Die Hydroborierung von 1-Hexen verläuft bei Raumtemperatur im Gegensatz zu den Angaben von H.C.Brown ¹⁾ langsam, wenn nicht von Anfang an große Mengen Diboranat vorliegen, d.h. wenn frische Lösungen verwendet werden (vergl. Abb. VI). In Übereinstimmung damit wird das Komplexsignal von $[\text{Cl}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]^-$ im ^{11}B -KMR-Spektrum zunächst kleiner, ohne sich zu hohem Feld zu verschieben (Abb. XXVIII, S. 114), die Komplexidentität bleibt also erhalten. Die Lösungen trüben sich erst ziemlich spät und langsam ein unter Ausfällung von NaCl . Offenbar ist auch in Anwesenheit des Olefins sowohl für die Abspaltung von BH_3 wie für die Substitution von Cl -Liganden durch Boranat eine relativ hohe Aktivierungsenergie notwendig (Abb. XXXIII). Beim Erwärmen wird die Reaktion unter rascher Ausfällung von zunächst NaCl , dann zunehmend AlH_3 allerdings stark beschleunigt.

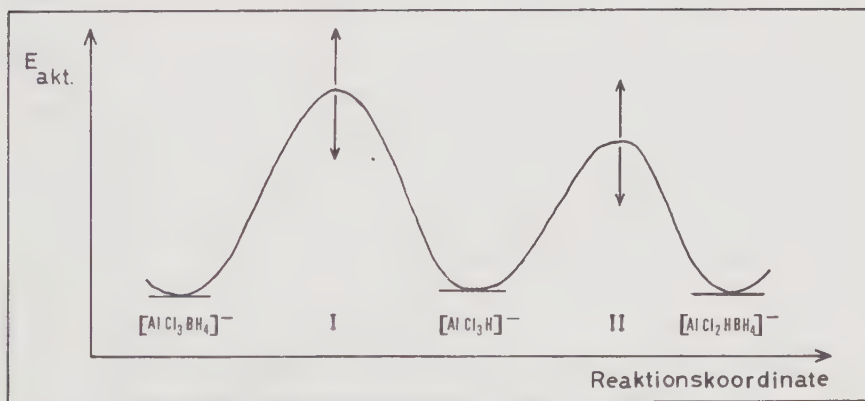
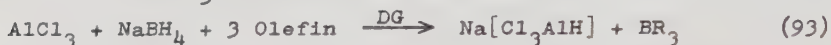


Abb. XXXIII: Aktivierungsenergie zur Abspaltung von BH_3 mit Hilfe von BH_4^- (I), bzw. zur Substitution von Cl^- durch BH_4^- am $[\text{Cl}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]^-$ -Komplex. (Vergl. Text).

Dem Aktivierungsberg I in Abb. XXXIII liegt der Angriff des ionischen BH_4^- unter Abspaltung von BH_3 aus dem Al -Komplex zugrunde; Aktivierungsberg II ist dem Angriff eines Boranats auf ein $[\text{Cl}_3\text{AlH}]^-$ unter Abscheidung von NaCl zuzuordnen. Die Bildung des neuen BH_4^- -haltigen Komplexeilchens nach II

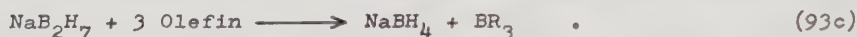
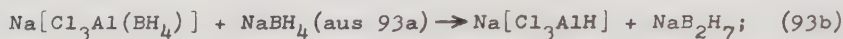
erfolgt im Gegensatz zur Darstellung von $\text{Na}[\text{Cl}_2\text{HAL}(\text{BH}_4)]$ aus $\text{AlCl}_2\text{H}\cdot\text{OR}_2$ und NaBH_4 (Versuch 31) stark gehemmt, weil der sperrige Äther viel leichter vom Al-Komplex abdissoziiert als Chlorid. Dies trifft auch für die Komplexe $\text{Na}[\text{Cl}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]$ und $\text{Na}[\text{ClH}_2\text{Al}(\text{BH}_4)]$ zu, wobei der Aktivierungsberg I mit zunehmender Hydridzahl immer größer wird, II dafür immer kleiner.

In Versuch 83 haben wir geprüft, ob die Hydroborierung auf der Stufe von $\text{Na}[\text{Cl}_3\text{AlH}]$ durch die Umsetzung

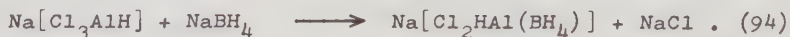


abzubrechen ist. Tatsächlich konnte in der klaren Lösung das $\text{Na}[\text{Cl}_3\text{AlH}]$ -Teilchen durch sein ^{27}Al -KMR-Signal bei -96 ppm (nach Tab. IVa -98 ppm) nachgewiesen werden.

Zwischenstufen bei Reaktion (93):



Das bei Umsetzung mit dem Olefin freiwerdende BH_4^- tritt nach und nach mit dem restlichen AlCl_3 zum Komplex - wieder im Gleichgewicht (93a) - zusammen und ermöglicht so eine vollständige Umsetzung von NaBH_4 in BR_3 . Die Reaktion (93) sollte in Gegenwart von überschüssigem NaBH_4 unter Abscheidung von NaCl verlaufen, weil die Chlorid-Abspaltung aus $\text{Na}[\text{Cl}_3\text{AlH}]$ (in diesem Fall) durch Angriff von Boranat auf den Komplex erleichtert wird:

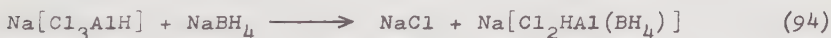


Wir haben in Versuch 84 die dreifache Menge Boranat zugesetzt und konnten die Abscheidung eines dichten Niederschlages aus NaCl registrieren. In der überstehenden Lösung wurde ein $\text{Al}:\text{Cl}$ -Verhältnis von 1,0:2,4 festgestellt. Bei quantitativer NaCl -Abscheidung wäre ein Verhältnis von 1:2 zu erwarten gewesen, bei ausbleibender Fällung jedoch das Verhältnis 1:3 (für $\text{Na}[\text{Cl}_3\text{AlH}]$). Die Tendenz zur Ausfällung von NaCl steigt also mit zunehmender NaBH_4 -Konzentration. Die Chlorid-Abspaltung wird zwar erleichtert, wenn die Hydroborierung mit 1AlCl_3 und

3NaBH_4 mehr und mehr über chloridarme Stufen in Richtung auf AlH_3 läuft, dafür wird die BH_3 -Abspaltung wegen abnehmender Polarität der Boranatgruppe in $\text{Na}[\text{Cl}_{3-n}\text{H}_n\text{Al}(\text{BH}_4)]$ erschwert. Aus $\text{Na}[\text{ClAlH}_3]$ fällt NaCl schon ohne NaBH_4 -Zugabe rasch aus; andererseits ist der BH_4 -Ligand so wenig polar, daß keine Hydroborierung mehr stattfindet.

Im Versuch 88 wurden die Verbindungen $\text{Na}[\text{Cl}_{4-n}\text{AlH}_n]$ in Diglym hergestellt, mit der jeweils dreifachen Molmenge NaBH_4 umgesetzt und dann mit der neunfachen Menge Olefin zur Reaktion gebracht. Wir ersahen daraus, daß mit wachsendem Cl-Gehalt des Alanats schneller Diboranat entsteht und damit die Hydroborierung rascher abläuft. Im System $\text{NaAlH}_4/3\text{NaBH}_4/9$ Olefin tritt schließlich kein BR_3 während des beobachteten Zeitraumes auf. Die Reaktionen laufen also tatsächlich mit zunehmendem Hydridgehalt des Komplexes langsamer ab (Zeit bis mehr als 20 Stunden, siehe ausführliche Beschreibung in Versuch 88 11).

Vermeidet man den gehemmten Schritt der Substitution von Chlorid durch Boranat z.B. bei Reaktion



und setzt $\text{Na}[\text{Cl}_2\text{HAl}(\text{BH}_4)]$ gleich mit Olefin um, so wird die Hydroborierung tatsächlich besonders beim Erwärmen ($t=35$ Minuten) beschleunigt. Bei NaBH_4 -Überschuß läuft sie wie erwartet noch rascher ab (Versuch 89).

BVI.3. Gesamtablauf der Hydroborierung (Kreisprozess)

Aufgrund der experimentellen Ergebnisse kann man die Hydroborierung von Olefinen durch das Hydroborierungsgagens von H.C.Brown aus den Verhältnissen im System $\text{AlCl}_3/\text{NaBH}_4$ in Diglym verstehen. Der Diskussion wird daher der auf Seite 99, Abb. XXIV beschriebene Kreislauf zugrundegelegt! Aus dem Vergleich dieses Systems mit dem in Abb. XXXIV auf Seite 122 läßt sich ersehen, daß das in den Kreislauf eingeschleuste AlCl_3 in beiden Fällen dem gleichen Abbau unterliegt. Der Unterschied besteht im Verhalten des NaB_2H_7 , welches sich während der Hydroborierung rasch zu BR_3 und NaBH_4 umsetzt; NaBH_4 gelangt daher in das Reservoir zurück. Bilanzmäßig wird pro Umlauf also

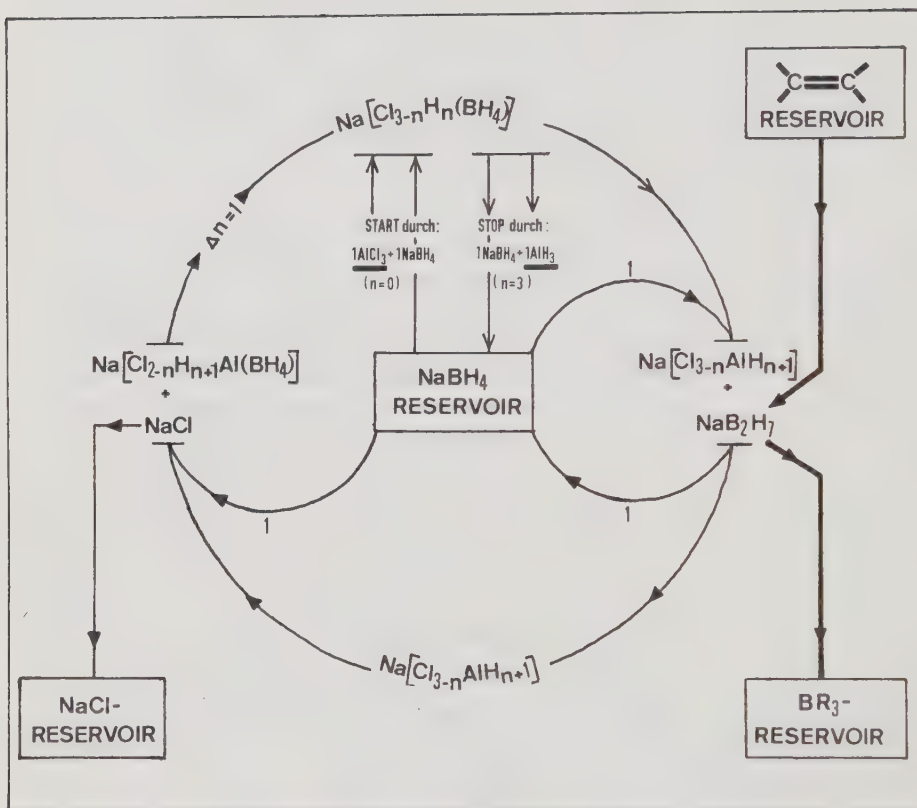
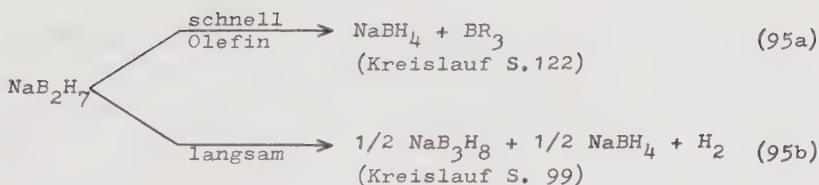


Abb. XXXIV: Hydroborierung von Olefin mit dem Brown'schen Hydroborierungsagens anhand eines Kreisprozesses, den die Al-haltigen Spezies bei der Umwandlung von $\text{AlCl}_3 \rightarrow \text{AlH}_3$ durchlaufen. Kreisbedingung: $\Delta n = +1$ pro Umlauf ($n=1, 2, 3$).

nur ein NaBH_4 verbraucht (Umwandlung in BR_3), in Abwesenheit von Olefin jedoch die doppelte Menge, weil sich dort das zur Diboranat-Bildung notwendige zweite NaBH_4 im B_2H_7^- -Reservoir sammelt und nicht ins NaBH_4 -Reservoir zurückgeliefert wird. Der Kreisprozess läuft in Gegenwart von Olefin deshalb rascher ab, weil NaB_2H_7 sich nicht im Reaktionsraum stauen kann, sondern in praktisch ungehemmter Reaktion zu BR_3 und NaBH_4 abreagiert :



Das bei (95b) gebildete NaBH_4 entsteht für eine erfolgreiche Teilnahme am Kreisprozess zu langsam. Mit Hilfe dieser einfachen Betrachtung ist also die unterschiedliche Stöchiometrie der beiden Reaktionen (87) und (88) von Seite 112 erklärbar.

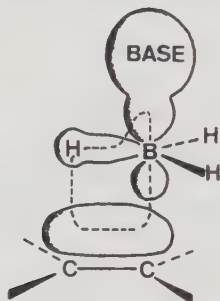
Die Abspaltung von BH_3 aus den Boranatoalanaten mit Hilfe von Basen wie NaBH_4 oder THF ist stark gehemmt. Liegt jedoch das BH_3 -Base-Addukt einmal vor, so läuft seine Reaktion mit dem Olefin rasch ab. Über die Vorgänge am Olefin wurde bisher nicht gesprochen. Wir wissen, daß es sich nach folgender Bruttogleichung mit NaB_2H_7 umsetzt ¹⁾:



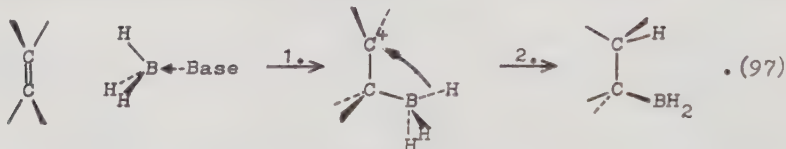
Die Säure-Base-Addukte $\text{BH}_3 \cdot \text{BH}_4^-$ und $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ reagieren ähnlich rasch mit dem Olefin, außerdem besitzt der ungesättigte Kohlenwasserstoff eher basische als saure Eigenschaften. Wir nehmen daher als ersten Schritt eine Addition des BH_3 -Teils der aktiven Verbindung an die Base Olefin an. Diese Hypothese ist auch deshalb plausibel, weil BH_3 mit Olefinen reagiert, BH_4^- oder THF aber keine Wechselwirkung zeigen. Allerdings ist die Basizität von nicht polaren Doppelbindungen kleiner als die von Basen wie BH_4^- , so daß eine einfache BH_3 -Addition im Fall des B_2H_7^- oder $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ nicht infrage kommt. Aus dem gleichen Grund ist die direkte Addition des Olefins an den boranathaltigen Alanatkomplex unwahrscheinlich.

Pasto, Lepeska und Chang ⁸³⁾ zeigten, daß in Lösungen von BH_3 in THF $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ als Ganzes die Doppelbindung eines Olefins über einen "sehr frühen Übergangszustand" angreift und daß anschließend in einem Vier-Zentren-Synchronprozess unter Ab-

spaltung der Base THF die Addition erfolgt. Analog kann man im Falle des $\text{BH}_3 \cdot \text{BH}_4^-$ -Adduktes einen Angriff auf das Olefin formulieren. Aus Isotopenuntersuchungen und energetischen Erwägungen erscheint also folgende unsymmetrische Vier-Zentrenreaktion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt zu sein ⁸³⁾:



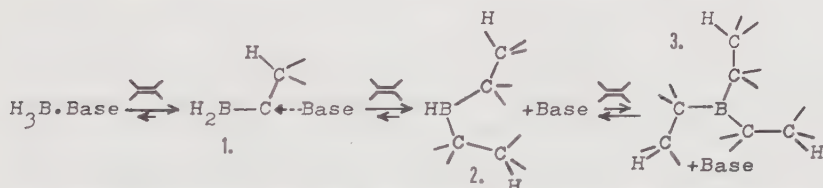
(Zur Diskussion anderer Übergangszustände vergl. Pasto et.al. ⁸³⁾). Die Aktivierungsenergie für einen Zweistufenmechanismus läge den Autoren zufolge bei ungefähr 84 Kcal/Mol und kommt daher nicht infrage:



Die reaktionsbeschleunigende Wirkung von OR_2 bei der Hydroborierung wurde schon von H.C.Brown festgestellt. Bei der B_2H_7^- /Olefin-Reaktion sollte der Äther die Hydroborierung jedoch hemmen, weil er mit Olefin in Konkurrenz tritt. Dieser scheinbare Widerspruch läßt sich leicht klären: Diboran reagiert nämlich mit Olefinen bei Raumtemperatur sehr langsam ⁶⁾. Erst wenn das Molekül durch Angriff einer Base in zwei BH_3 - zwangsläufig als $2 \text{BH}_3 \cdot \text{Base}$ - aufgespalten wird, findet rasche Hydroborierung statt. Das heißt, erst die Base ermöglicht die Reaktion. Gleichzeitig wird aber die Acidität der aktiven Spezies BH_3 durch Adduktbildung herabgesetzt und zwar umso mehr, je stärker die Base ist. Daher nimmt die Aktivität von BH_3 -Addukten in folgender Reihe ab:



In der Arbeit von Pasto, Lepeska und Chang ⁸³⁾ wird beschrieben, daß die Reaktivität des zunächst gebildeten Hydroborierungsproduktes H_2BR in THF deutlich größer ist als die von BH_3 in THF. Dies erscheint uns verständlich, weil die Gruppe R die Addition einer Base erschwert. Dieser sterische Effekt von Alkylgruppen kann aber so groß werden, daß auch die Reaktion $\text{BH}_2\text{R} + \text{Olefin}$ benachteiligt wird. Die Hydroborierung bleibt daher meist auf der zweiten Stufe stehen (BHR_2) :



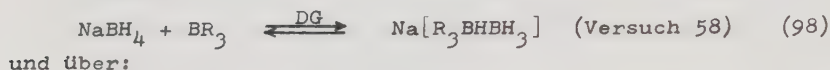
Die Adduktbildung von BR_3 mit dem Lösungsmittel Diglym ist bereits so schwach, daß es sich als Öl abscheidet.

BVI.4. Existenz und Hydroborierungsaktivität von $\text{R}_3\text{B} \cdot \text{BH}_4^-$

Die Bildung von BR_3 bei der Hydroborierung läßt eine weitere Frage aufkommen: Entstehen durch BR_3 -Einwirkung auf BH_4^- hydroborierfähige Verbindungen?

BR_3 ist bekanntlich im Vergleich zu BH_3 nur noch schwach sauer ¹¹⁰⁾, so daß eine Wechselwirkung lediglich mit den stärksten in Lösung vorhandenen Basen möglich scheint; als solche bietet sich in unserem System nur BH_4^- an. Da ein $\text{BH}_4^- \cdot \text{BR}_3$ -Addukt analog dem BH_3BH_4^- gebaut ist ¹⁰⁵⁾, könnte es eine beträchtliche Reaktionsfähigkeit gegenüber einem Olefin besitzen. Wir wollten in den Versuchen 58 bis 64 solche Verbindungen herstellen. Etwa in den gleichen Zeitraum fallen Untersuchungen von Mikhailov et.al. ¹⁰⁵⁾, aus denen hervorgeht, daß Addukte der Art $\text{BR}_3 \cdot \text{BH}_4^-$ z.B. in Di- oder Tetraglym existenzfähig sind.

Erste Diskrepanzen zu seinen Ergebnissen traten bezüglich der Löslichkeit von NaBH_4 in Diglym auf. Während unser NaBH_4 sich bis zu ungefähr 0,9M/l löste, erhielt Mikhailov Lösungen, deren Boranatgehalt zur ^{11}B -KMR-Vermessung zu gering war*. Wenn auch die Daten aus Versuch 58 noch einer intensiven Untersuchung bedürfen, so konnten wir durch sie doch die Bildung von Addukten aus BR_3 und NaBH_4 in Diglym ausschließen. Darstellungsversuche über:



führten nicht zu den gewünschten Verbindungen. Bei der Reaktion nach (99) trat sogar spontan NaBH_4 auf. Beim Einengen beider Lösungen konnte Bortributyl abkondensiert werden und NaBH_4 blieb zurück. Daß die Inaktivität von BR_3 keineswegs auf seiner Addition an ein Lösungsmittelmolekül beruht, sondern auf sterischen Effekten, konnte in Versuch 61 am Beispiel der Reaktion von Nbut_4BH_4 mit Bbut_3 in Benzol gezeigt werden. Eine zusätzlich durchgeführte Leitfähigkeitstiteration von NaBH_4 mit Bbut_3 in Diglym (Abb.XXXV) legt zwar eine schwache

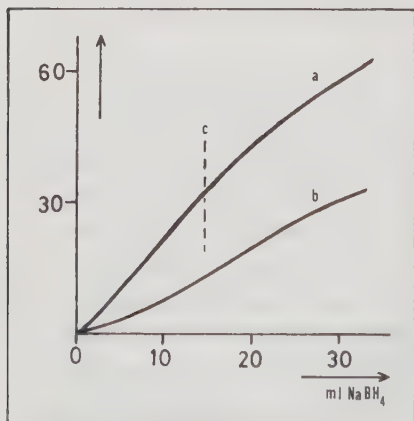


Abb.XXXV:Leitfähigkeitstiteration von Bbut_3 mit NaBH_4 in DG (a); Kurve (b) stellt eine Vergleichstiteration von reinem DG mit der gleichen NaBH_4 -Lsg. dar. Bei (c) ist das Molverhältnis $\text{BR}_3:\text{NaBH}_4=1:1$. $L=$ Leitfähigkeit in $\text{S}/10^{-5}$, Meßdaten in Versuch 62.

* Nicht auszuschließen ist natürlich, daß die verwendeten KMR-Meßgeräte unterschiedlich empfindlich waren.

Wechselwirkung nahe, aber keineswegs die Bildung eines Produkts mit stabilen Wasserstoffbrücken. In Versuch 63 wurde LiBH_4 mit Bbut_3 in Diglym umgesetzt, aber auch in diesem Fall stimmten unsere ^{11}B -KMR-Meßwerte nicht mit denen von Mikhailov überein. Wie erwartet sind Mischungen aus Boranat und BR_3 nicht hydroborierungsaktiv (Versuch 93 und 94)*. Die von Mikhailov gefundene Auflösungsabnahme des BH_4^- -Quintetts im ^{11}B -KMR-Spektrum, in Gegenwart von BR_3 , konnten wir in unseren Experimenten nicht bestätigen.

In Versuch 64 haben wir die sterisch weniger gehinderte Lewis-säure $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ in Diglym mit NaBH_4 umgesetzt. Hier scheint tatsächlich ein $(\text{CH}_3)_3\text{BHBH}_3^-$ -Teilchen gebildet worden zu sein; denn bei +25,1 ppm (Versuch 58) trat ein breites unaufgelöstes Signal auf, dem man ein $[(\text{CH}_3)_3\text{B}-\overset{\text{H}}{\text{B}}\text{H}_3]^-$ zuordnen kann. Dieses Produkt steht allerdings mit den Ausgangskomponenten im Gleichgewicht (Abb. XXXVI).

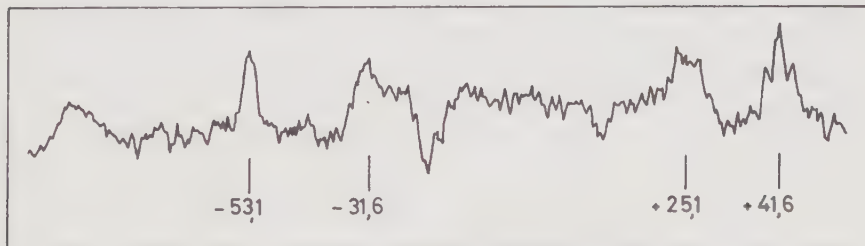


Abb. XXXVI: ^{11}B -KMR-Spektrum einer Lösung aus $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ und NaBH_4 in DG (1:1). Meßwerte angegeben in ppm, vergl. Versuch 64.

* In vielen Fällen traten allerdings schon nach kurzer Zeit ^{11}B -KMR-Signale bei -32 ppm und -54 ppm auf, die wir einer Reaktion des Bbut_3 mit Diglym zuordnen. Diese kann zur Bildung von $\text{RB}(\text{OR})_2$ oder $\text{R}_2\text{B}(\text{OR})$ führen. Nach Lipscomb⁸¹): ^{11}B von $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{B}(\text{CH}_3) = -29,5$ ppm, ^{11}B von $(\text{CH}_3\text{O})\text{B}(\text{CH}_3)_2 = -53$ ppm! Dafür spricht die Tatsache, daß im Kondensat beim Versuch, die Lösung einzuzengen, sich solche Signale im ^{11}B -KMR-Spektrum nachweisen ließen.

Bei den Hydroborierungsreaktionen treten Methylborane allerdings nicht auf. Daher dürften Komplexe wie $\text{Na}[\text{R}_3\text{BHBH}_3]$ als mögliche Zwischenprodukte bestenfalls von untergeordneter Bedeutung sein.

BVI.5. Hydroborierung mit $\text{AlCl}_3/\text{NaBH}_4$ -analogen Mischungen

In den Versuchen 90 bis 92 wurde die Hydroborierungsaktivität von Systemen aus Abschnitt BIV geprüft.

Übereinstimmend mit den bisherigen Erfahrungen (s.o. und vergl. H.C.Brown ⁶⁾) läuft die Fähigkeit des Boranates, sich als BH_3 an ein Olefin anzulagern, mit der BH_3 -Base-Bildungstendenz (in unserem Fall B_2H_7^- und $\text{BH}_3 \cdot \text{OR}_2$) parallel . Es läßt sich ableiten, daß immer dann, wenn eine beliebige, das Boranat nicht oxidierende Lewissäure in Gegenwart von Olefinen mit Boranat zusammengebracht wird, ein je nach Basenstärke des Lösungsmittels oder auch Säurestärke der Lewissäure eine mehr oder weniger heftige Hydroborierung zu erwarten ist. Es ist leicht einzusehen ,daß über die Wahl der Lewissäure die Selektivität einer Hydroborierungsreaktion auf elegante Weise gesteuert werden kann.

C. BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

CI. APPARATIVE HILFSMITTEL

Alle Arbeiten wurden in hochvakuumgeeigneten Schliffgeräten in einer Stickstoffatmosphäre oder in Hochvakuum (HV) in einer Hochvakuumapparatur durchgeführt. Der Stickstoff wurde nachgereinigt in Bomben bezogen und mit einem Kupferkatalysator (BASF) bei ungefähr 150°C von restlichem Sauerstoff befreit, anschließend über KOH und $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ getrocknet.

Schmelzpunktsbestimmungen wurden in zugeschmolzenen Kapillaren im Aluminiumblock durchgeführt.

Leitfähigkeitstitrationen wurden isotherm in einer handelsüblichen Meßzelle unter Stickstoff ausgeführt. Das Leitfähigkeitsmeßgerät stammte von der Firma Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH, Weilheim OBB und hatte einen Meßbereich von 1×10^{-1} bis 1×10^{-9} Siemens (S).

Spektralaufnahmen im Infrarotbereich erfolgten mit Hilfe eines IR-Gitterspektrometers 225 von der Firma Perkin-Elmer.

Kernresonanzspektren wurden mit einem Varian-HA-100-Gerät aufgenommen. Für ^{11}B -KMR-Messungen wurde ein 32,1 MHz-Sender verwendet. Als Standard diente $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, der extern durch raschen Probenwechsel in einem geeigneten Teil des Spektrums als Centerband oder als ein geeignetes Sideband bei laufender Messung aufgezeichnet wurde. Abstand Centerband - 1. Sideband : 62,75 ppm oder 2016 Hz. Signalflächen haben wir mit einem Planimeter vermessen. ^{27}Al -KMR-Messungen erfolgten mit dem zur Verfügung stehenden ^{14}N -Sender. Der Resonanzbereich für die Al-Kerne konnte durch Veränderung des Hauptmagnetfeldes gefunden werden. Als Standard benutzten wir $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ -dargestellt durch Lösen von AlCl_3 in H_2O im gleichen Sinne wie den Standard für ^{11}B -KMR-Messungen. Abstand Centerband zu 1. Sideband 279 ppm oder 2016 Hz. Standardabweichungen bei $\delta^{11}\text{B}$ -Werten $\pm 0,5$ ppm (für $J_{\text{B-H}} \pm 1$ Hz), bei $\delta^{27}\text{Al}$ -Werten ± 5 ppm. In beiden Fällen wurde die Meßgenauigkeit stark durch die Signalbreite beeinflusst, was besonders für die ^{27}Al -KMR-Signale wegen ihrer oft großen Halbwertsbreiten von Bedeutung ist.

In den einzelnen Versuchen sind die chemischen Verschiebungen in ppm angegeben, dahinter in Klammern die eventuell beobachteten Kopplungskonstanten in Hz, danach folgt oft eine Bemerkung zur Gestalt des Spektrums. Kernresonanzdaten, in Abhängigkeit der Zeit gemessen, sind durch den Zusatz $t = \dots$ gekennzeichnet; z.B. $t = 0$ heißt : direkt nach Herstellung , $t = 7$ heißt : nach 7 Tagen bei Raumtemperatur erneut vermessen.

IR-Angaben haben wir in Wellenzahleinheiten angegeben (cm^{-1}), st = stark , m = mittelstark und sch = schwach .

CII. ANALYSENMETHODEN

Chlorid wurde nach Volhardt in Gegenwart von Nitrobenzol analysiert.

Aluminium wurde komplexometrisch mit Titriplex bestimmt⁵⁴⁾.

Bor wurde in Abwesenheit von Aluminium meist direkt nach Hydrolyse der Substanz oder Lösung und nach Abzug von Lösungsmittel als Mannitoborsäure titriert. In den Fällen, in denen Al vorhanden war, mußte das Bor nach Hydrolyse als $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ abdestilliert werden⁵⁵⁾.

Hydrid ließ sich volumetrisch nach Hydrolyse mit einer Mischung aus 1 Volumen konz. HCl + 4 Volumen CH_3OH durch Abpumpen des dabei entstehenden Wasserstoffs bestimmen. Die von der Temperatur abhängige Ausdehnung des Glases wurde nicht berücksichtigt. Als Gaskonstante fand der Wert $R=62,4 \text{ ml} \cdot \text{Torr} / \text{mmol} \cdot ^\circ\text{K}$ Verwendung.

C-, H- und N-Bestimmungen wurden durch Verbrennungsanalysen im Mikrochemischen Labor des Institutes angefertigt. Diese Analysenwerte sind allerdings mit größeren Ungenauigkeiten behaftet, weil die oftmals klebrig-wachsartigen Produkte sich im Mikromaßstab nur schwer einwiegen ließen und zudem außerordentlich hydrolyseempfindlich sind. Die Verbrennung von Tetrabutylammoniumsalzen scheint außerdem nur schwer vollständig abzulaufen.

Analysenangaben in den einzelnen Versuchen sind folgendermaßen angeordnet: In der linken Spalte Art des Elementes,

rechts daneben seine Einwaage in mg (bzw. die zur Analyse verwendete Lösungsmenge/ml), dann der Verbrauch an Titrator in ml seiner 0,1 M wässrigen Lösung ; Abkürzung T(III) heißt Titriplex III ; p gibt den H_2 -Druck in Torr an, V das Volumen in ml, T die Temperatur in $^{\circ}K$. Ganz rechts erscheint die aus den Meßdaten berechnete Molmenge des betreffenden Elementes. Alle Gehaltsbestimmungen werden in Molen, bzw, in Molprozenten angegeben, außer die C-H-N-Analysen, welche aus technischen Gründen in Gewichtsprozenten aufgeführt sind.

Zur Berechnung des Lösungsmittelgehaltes oder der Einwaage aus Analysendaten wird die tatsächliche Analyseneinwaage des Elements (oder der Elemente), das unterstrichen ist, verwendet.

CIII. AUSGANGSVERBINDUNGEN

B₂H₆ wurde aus NaBH₄, das in Monoglym suspendiert war, durch Zutropfen von BF₃·OÄt₂ gemäß



gewonnen und durch fraktionierte Kondensation über Kühlfallen bei -78° und -120° gereinigt.

LiBH₄ wurde von der Firma MERCK (Darmstadt) bezogen und hochvakuumgetrocknet verwendet. (Reinheitsgrad 99% oder besser).

NaBH₄ der Firma BAYER, Leverkusen, wurde wegen unzureichender Reinheit aus Diglym umkristallisiert. Das bei $0^{\circ}C$ anfallende NaBH₄·Diglym-Addukt wurde bei $60-80^{\circ}C$ vakuumgetrocknet und so als solvatfreies NaBH₄ von 99 prozentiger Reinheit (oder mehr) erhalten.

Nbut₄BH₄:

Für diese Ausgangssubstanz sollte eine bessere Darstellungsmethode als die von M. Ehemann¹⁹⁾ beschriebene gefunden werden. Das dazu verwendete Nbut₄Br haben wir von der Firma MERCK bezogen.

a) Vorversuche¹¹⁷⁾: Die gewünschte Umsetzung sollte nach



möglichst in homogenem Medium erfolgen. Dabei sollte NaBr

weitgehend vollständig ausfallen und so eine Verschiebung des Gleichgewichts nach rechts erzwungen werden. Die molaren Löslichkeiten von NaBH_4 , Nbut_4Br und NaBr haben wir in den folgenden Lösungsmitteln untersucht: Äthanol, n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol, t-Butanol, Diäthyläther und Äthylenglykoldimethyläther. Dabei ergaben sich folgende Verhältnisse: Die Löslichkeit von NaBH_4 und NaBr war in allen Alkoholen sehr klein und von vergleichbarer Größenordnung, während Nbut_4Br sich durch gute Löslichkeit auszeichnete¹¹⁷⁾. In den verwendeten Äthern lagen die Verhältnisse umgekehrt. In allen Fällen ergab eine Umsetzung der gesättigten Lösungen im Überstand einen positiven Br^- -Nachweis. Die günstigsten Verhältnisse fanden wir im untersuchten System beim t-Butanol vor; dieser Fall wurde daher eingehender betrachtet.

b) Umsetzung von NaBH_4 mit Nbut_4Br in t-Butanol

Folgende Löslichkeiten wurden in t-Butanol bei Raumtemperatur bestimmt: $[\text{NaBH}_4] = 0,038 \text{ M/l}$; $[\text{NaBr}] = 0,015 \text{ M/l}$; $[\text{Nbut}_4\text{Br}] = 3,96 \text{ M/l}$.

Zwei Versuche seien kurz aufgeführt:

1. Ansatz: 150 ml der gesättigten NaBH_4 -Lösung in t-Butanol wurden mit 1,15 ml der Nbut_4Br -Lösung in t-Butanol (je 4,45 mmol) versetzt und zwei Stunden unter Rückfluß gekocht. Von der filtrierten Lösung wurden 50 ml abdestilliert. Der anfallende isolierte Niederschlag enthielt Bor und Bromid im Verhältnis 1,00:1,25. Die erwartete Gleichgewichtsverschiebung war nicht eingetreten.

2. Ansatz: 1,50 mmol Nbut_4Br und 1,50 mmol NaBH_4 wurden in 60 ml t-Butanol unter Rückfluß gekocht. Nach 5 Stunden wurde das klare Filtrat eingeeengt und der ölige Rückstand mit 100 ml Benzol extrahiert, das Extrakt anschließend eingeeengt und analysiert. In einer Extrakteinwaage von 86,3 mg konnten 0,126 mmol Bor, ferner 0,525 mmol Hydrid und 0,15 mmol Bromid nachgewiesen werden. Das erhaltene Produkt war also stark bromidhaltig.

c) Umsetzung von NaBH_4 mit Nbut_4Br ohne Lösungsmittel

Je 10 mmol NaBH_4 und Nbut_4Br wurden fein gepulvert und bei 140°C 2 Stunden verrührt. Die Mischung wurde 30 Minuten mit 50 ml Benzol unter Rückfluß erhitzt, filtriert und das Filtrat vom Lösungsmittel befreit. Der feste, 2,80g wiegende Rückstand ergab ein Bor-Bromid-Verhältnis von 1,0 zu 7,5. Die Umsetzung hatte also nur zu geringem Teil stattgefunden.

Auf der Suche nach weiteren Darstellungsmethoden für Nbut_4BH_4 stießen wir auf die Verwendung von Ionenaustauschern. Nach einigen Vorversuchen ließ sich eine Vorschrift ausarbeiten, die uns am wenigsten zeitaufwendig im Vergleich zu den bisher verwendeten Methoden erschien (Ansätze bis zu 20 mMol ohne weitere technische Hilfsmittel) :

d) Darstellung von Nbut_4BH_4 mit einem Anionenaustauscher

Der stark basische Anionenaustauscher III der Firma MERCK wird mit 4 N NaOH 2 Stunden im Becherglas gerührt (Quellung!), anschließend, ohne neutral gewaschen zu werden, auf eine kurze, weite Austauschersäule mit grober Frittenplatte aufgezogen. Aus einer frisch bereiteten Vorratslösung von aus Diglym umkristallisiertem NaBH_4 - nur solches NaBH_4 gewährleistet ausreichende Stabilität der wässrigen Lösung - wird bei 0°C soviel NaBH_4 auf die Säule gebracht, bis das anfangs stark alkalische Eluat gerade den pH der NaBH_4 -Lösung angenommen hat (ungefähr $\text{pH}=8$). Danach wäscht man die eisgekühlte Säule mit schwach alkalischem Eiswasser. Eventuell langsam einsetzende Blasenbildung im Austauscher kann durch Umrühren der Füllung beseitigt werden. Rasch anschließend wird eine eisgekühlte, gesättigte Nbut_4Br -Lösung auf die Säule gegeben, bis die Reaktion des Eluats auf Br^- positiv ist. Der Br^- -freie Auslauf wird am Rotationsverdampfer bei 80°C eingeeengt und schließlich im Hochvakuum getrocknet. Beim nicht unbedingt erforderlichen Umkristallisieren des weißen trockenen Pulvers aus Benzol fällt das Produkt in kubischen Kristallen an .

Die nach Abtrennen der ersten bromidfreien Fraktion auslaufende Lösung enthält zunehmend größere Mengen Bromid.

Ausbeute an bromidfreiem Nbut_4BH_4 ungefähr 65 Mol%. Eventuell kann man die Ausbeute durch Wahl eines noch günstigeren Lösungsmittels steigern!

Beispiel: 8,00 g (20 ml) des mit NaOH beladenen Austauschers, dessen BH_4^- -Kapazität zu 3,59 mVal/g bestimmt worden war, beschickten wir mit 7,02 g Nbut_4Br (20 mMol). Im bromidfreien Eluat befanden sich 3,27 g (12,7 mMol) Nbut_4BH_4 .

Analysen (Nbut_4BH_4):

B	241,6	9,30 (NaOH)	0,93
H ⁻	"	p=384 V=181,4 T=298	3,74

Molverhältnis $\text{B}:\text{H}^-=1,00:4,03$ (ber. 1,00:4,00)

Einwaage für Nbut_4BH_4 , 03=239 mg (Abweichung ungef. 1%)

C gef. 71,6% (ber. 74,7%)

H gef. 14,5% (ber. 15,5%)

N gef. 5,3% (ber. 5,5%).

$\delta^1\text{B}=36,8$ ppm (84 Hz) als gut aufgelöstes Quintett (Öl in Benzol).

IR 2260; 2195; 2130 (cm^{-1}).

In der Literatur ist die Darstellung von Nbut_4BH_4 mit Hilfe

eines Ionenaustauschers bereits als Patent beschrieben, leider war uns die genauere Versuchsbeschreibung nicht zugänglich¹¹⁸⁾.

Lösungsmittel: Die verwendeten Lösungsmittel wurden auf herkömmliche Art durch Trocknen und Destillieren gereinigt. Die Äther OÄt₂, Monoglym und Diglym wurden über KOH, dann Na und anschließend mit LiAlH₄ getrocknet. THF wurde zum Schluß nicht über LiAlH₄, sondern über Kalium getrocknet, da mit LiAlH₄ Ätherspaltung stattfindet.

Benzol und Pentan wurden direkt über Kalium getrocknet.

Lösungen der Ausgangsverbindungen wurden bei möglichst tiefer Temperatur hergestellt (z.B. -18°C, oder Lösungsmittel auf bis -196°C abgekühltes Festprodukt aufpipettieren, dann langsam auftauen lassen), da bei Raumtemperatur durch lokale Erwärmung Zersetzung der Komponenten eintreten kann. So gelingt es, beispielsweise beim Lösen von AlCl₃ in Diglym, meistens nur bei tiefer Temperatur ungefärbte Lösungen zu erhalten.

Lösungen aus AlCl₃ und NaBH₄ in Diglym

Zur Prüfung, ob die Eigenschaften der Lösung aus AlCl₃ und NaBH₄ in Diglym von der Art ihrer Darstellung abhängt, wurden verschiedene Herstellungswege gewählt: Einerseits wurde festes AlCl₃, bzw. AlCl₃ in Diglymlösung vorgelegt und NaBH₄-Diglymlösung bei -196°C aufgefroren; andererseits wurden die Komponenten in umgekehrter Reihenfolge zusammengegeben. Lediglich die Methode, bei der festes AlCl₃ mit festem NaBH₄ vermischt und dann erst Diglym aufgefroren wurde, mußte als möglicher Syntheseweg verworfen werden, weil selbst bei sehr vorsichtigem Auftauen durch die hohe lokale Solvationswärme des AlCl₃ in Diglym zuviel NaBH₄ zerstört wurde. Es trat B₂H₆⁻ und H₂-Entwicklung auf. Bei den anderen Methoden hing die nie völlig auszuschließende Gasentwicklung (hauptsächlich H₂) a) von der verwendeten Diglymmenge, b) von der Auftaugeschwindigkeit und c) von der Intensität der Kühlung beim Durchmischen der Komponenten ab. Die spektrographischen Eigenschaften der Lösungen waren bei konstantem Molverhältnis weitgehend identisch. Die öfters beobachtete leichte Eintrübung wurde meistens durch ausfallendes NaBH₄ verursacht, welches bei ungefähr 30°C sein Löslichkeitsmaximum¹⁾ in Diglym besitzt und sich da-

her bei Temperaturschwankungen leicht abscheidet. Eintrübungen können auch durch die relativ hohe Hydrolyseempfindlichkeit der meisten Lösungen auftreten.

Zur Ausbeutebestimmung*

CIV. ¹¹B-KMR-DATEN EINIGER VERBINDUNGEN

LiBH ₄ in Diglym	+40 ppm (82 Hz)	Quintett
NaBH ₄ in Diglym	+41,8 ppm (80 Hz)	"
Nbut ₄ BH ₄ in Diglym	+36 ppm (83 Hz ?)	wegen schlechter Löslichkeit schlecht aufgel. Quint.
LiBH ₄ in Monoglym	+40,5 ppm (82 Hz)	Quintett
LiBH ₄ in CH ₃ CN	+40,3 ppm (82 Hz)	"
LiBH ₄ in NÄt ₃	+40,0 ppm (82 Hz)	"
LiBH ₄ in Veratrol	+38,8 ppm (82 Hz)	"
LiBH ₄ in OÄt ₂	+40,3 ppm (80 Hz)	"
LiBH ₄ in THF	+41,6 ppm (80 Hz)	"
NaBH ₄ in H ₂ O	+40,5 ppm (80 Hz)	"
NaBH ₄ in Monoglym	+42,3 ppm (81 Hz)	"
Nbut ₄ BH ₄ in H ₂ O	+40,5 ppm (80 Hz)	"
Nbut ₄ BH ₄ in THF	+37,7 ppm (82 Hz)	"
Nbut ₄ BH ₄ in Benzol	+37,1 ppm (84 Hz)	"
Al(BH ₄) ₃ in OÄt ₂	+35,9 ppm (86 Hz)	"
Al(BH ₄) ₃ in THF	+36,0 ppm (82 Hz)	"
Al(BH ₄) ₃ in Diglym	+33,8 ppm (85 Hz)	"

* Auf die Angabe der Ausbeute wurde meistens verzichtet, da nur in wenigen Fällen keine quantitative Umsetzung erfolgte. Stattdessen wurden die entwickelten Gasmengen, die durch Zersetzung auftraten, quantitativ bestimmt.

CV. DIE VERBINDUNGEN $\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}(\text{BH}_4)_p$

VERSUCH 1: Darstellung des Mono- und Diglym- AlCl_3 -Adduktes

a) Versuchsdurchführung

Ansatz für AlCl_3 in Monoglym: 2,433 g (18,33 mMol) AlCl_3 wurden bei -196°C mit 10,00 ml vorgekühltem Monoglym (97,5 mMol) überschichtet und nach Auftauen 1 Stunde bei -18°C gerührt.

Ansatz für AlCl_3 in Diglym: 1,458 g (10,92 mMol) AlCl_3 wurden analog mit 5,00 ml Diglym überschichtet und nach Auftauen 1 Stunde bei -18°C gerührt.

Beide Lösungen wurden bei 30°C im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz vom Lösungsmittel befreit. Es blieb ein pulvrigfester Rückstand beim Monoglym-, bzw. ein wachsartiger Rückstand beim Diglym-Addukt zurück. Die jeweils abgezogene Lösungsmittelmenge wurde ausgewogen, der Rückstand gewogen und analysiert. Beim Erhitzen der Addukte auf 100°C im Hochvakuum sublimierte kein Aluminiumchlorid ab.

b) Analysen

AlCl_3 ·MG-Addukt: Solvatäther 4,336 g - 2,433 g = 1,903 g MG
 AlCl_3 :MG = 1,00:1,15

<u>Al</u>	297	12,5 T(III)	1,25
<u>Cl</u>	176	22,6 AgNO_3	2,26

Al:Cl = 1,00:3,06 gef. (1,00:3,00 ber.).

Monoglym-Gehalt (ber. für AlCl_3) 170 mg (1,41 mMol) MG

Al:Cl:MG = 1,00:3,06:1,13.

Die feste, weiße Verbindung begann oberhalb 35°C zu erweichen. Mit Pentan und Benzol bildete sich eine Suspension.

AlCl_3 ·DG-Addukt: Solvatäther 3,001 g - 1,458 g = 1,543 g DG
 AlCl_3 :DG = 1,00:1,05

<u>Al</u>	431	15,7 T(III)	1,57
<u>Cl</u>	256	27,1 AgNO_3	2,71

Al:Cl = 1,00:2,90 gef. (1,00:3,00 ber.).

Diglym-Gehalt (ber. für AlCl_3) 229 mg (1,71 mMol) DG

Al:Cl:DG = 1,00:2,90:1,09.

Die wachsartige Verbindung erweichte beim Erhitzen zunehmend und wurde auch bei -25°C nicht fest. In Benzol wandelte sie

sich in ein viskoses Öl um.

$\text{AlCl}_3 \cdot \text{MG}$ -Addukt in Benzol $\delta^{27}\text{Al} = -81 \text{ ppm}$ (relativ scharf)
 $\text{AlCl}_3 \cdot \text{DG}$ -Addukt in Benzol $\delta^{27}\text{Al} = -143 \text{ ppm}$ (" ")
 AlCl_3 in Diglym $\delta^{27}\text{Al} = -116 \text{ ppm}$ und -44 ppm (schma-
les und breites Signal unge-
fähr gleicher Fläche).

VERSUCH 2: Darstellung von $\text{AlCl}_2\text{H} \cdot \text{OÄt}_2$ in Benzol

a) Versuchsdurchführung ⁶²⁾

100 ml einer 0,75 M AlCl_3 -Lösung in OÄt_2 (75,0 mmol) wurden bei -196°C eingefroren und mit 10 ml OÄt_2 überschichtet. Auf die eingefrorenen Komponenten wurden 10 ml ätherischer 2,49 M LiAlH_4 -Lösung aufpipettiert. Nach vorsichtigem Auftauen im Hochvakuum wurde die nur anfangs trübe Lösung noch 10 Minuten bei -18°C gerührt, dann bei -10°C vom überschüssigen Äther befreit. Gegen Ende des OÄt_2 -Abzugs trübte sich die Lösung rasch ein, und ein dichter, weißer Niederschlag fiel aus dem verbliebenen Öl aus. Er wurde abgefrittet, mit Benzol und Pentan gewaschen, gewogen und analysiert.

Vom klaren Öl wurde zur Lösungsmittelgehaltsbestimmung die Al-Menge analysiert. Nach Lösung des Öls in 100 ml Benzol führten wir von je 5 ml eine Bestimmung von Al^{3+} , Cl^- und H^- durch.

b) Analysen

abgefrittetes LiCl : mit H_2O auf 250 ml aufgefüllt, 50 ml zur Analyse entnommen

Cl	49,4	AgNO_3	4,94	umgerechnet auf Ges.menge 24,7 (ber. 24,9)
----	------	-----------------	------	--

Es wurden 0,8% LiCl zu wenig gefunden.

Äthergehalt des Öls $\text{AlCl}_2\text{H} \cdot \text{OÄt}_2$:

<u>Al</u>	1213	69,2	T(III)	6,92
-----------	------	------	--------	------

Äthermenge (1213 - 684) mg $\hat{=}$ 7,11 mmol gef. (6,92 ber.)
1,3% Äther war zu viel gefunden worden.

Benzol- $\text{AlCl}_2\text{H} \cdot \text{OÄt}_2$ -Lösung:

Al	5 ml	44,5	T(III)	4,45
H ⁻	"	p=115	V=695	T=300
Cl	"	92,4	AgNO_3	9,24

Al:H⁻:Cl = 1,00:0,96:2,08 gef. (1,00:1,00:2,00 ber.)

$[\text{AlCl}_2\text{H}\cdot\text{OÄt}_2]$ in Benzol = 0,854 M/l (bezogen auf H^-). Das somit fast quantitativ und in ausreichender Reinheit entstandene Dichloralan-Ätherat zersetzte sich bei Berührung mit feuchter Luft rasch unter HCl -Entwicklung. Es mußte für weitere Untersuchungen stets frisch hergestellt werden, da auch beim Aufbewahren bei -25°C Zersetzung eintrat.

$\text{AlCl}_2\text{H}\cdot\text{OÄt}_2$ in Benzol $\delta^{27}\text{Al} = -110$ ppm (mäßig breites Signal).

VERSUCH 3: Darstellung des AlCl_2H -Diglym-Adduktes

a) Versuchsdurchführung

1. Ansatz: 1,522g (8,80 mMol) $\text{AlCl}_2\text{H}\cdot\text{OÄt}_2$ wurden bei Raumtemperatur tropfenweise unter Rühren mit 10 ml DG (70,2 mMol) versetzt. Es trat eine unerwartete, sehr heftige Reaktion ein, während der OÄt_2 gasförmig frei wurde. Beim Einengen der Lösung bei 25°C im Hochvakuum wurde zusätzlich Wärme frei. Nach einstündigem Abziehen von Lösungsmittel blieb ein wachsartiges, leicht gasendes Produkt zurück, welches analysiert wurde (s.w.u.).

2. Ansatz: Auf 21,4 ml der frisch bereiteten Lösung von AlCl_2H -Ätherat in Benzol aus Versuch 2 (18,3 mMol) wurden 10 ml DG (70,2 mMol) bei -196°C aufkondensiert. Nach vorsichtigem Auftauen, 15-minütigem Rühren bei $+10^\circ\text{C}$ und anschließendem Abziehen von OÄt_2 und Benzol bei $+10^\circ\text{C}$ blieb eine klare Lösung zurück, deren Al - und H^- -Gehalt bestimmt wurde. Die Lösung wurde bei 0°C 4 Stunden bis zum beginnenden Gasen eingengt und der zähe, klebrige Rückstand analysiert. Nach 2 weiteren Stunden im Hochvakuum wandelte sich das Produkt unter zunehmender Gasentwicklung in ein trockenes Pulver um, welches erneut analysiert wurde. Dieses bildete an feuchter Luft kein HCl -Gas mehr.

b) Analysen

1. Ansatz:	<u>Al</u>	568,5	14,2	T(III)		1,42
	H^-	568,5	p=38	V=173,4	T=297,4	0,36
	Cl	433,9	22,8	AgNO_3		2,28

$\text{Al}:\text{Cl}:\text{H}^- = 1,0:2,1:0,25$ gef. (1,0:2,0:1,0 ber.). 75% der Verbindung waren also bereits wahrscheinlich unter Ätherspaltung zersetzt.

DG-Gehalt (ber. für $\text{AlCl}_{2,1}\text{H}_{0,25}$) = $(568,5 - 144,8)\text{mg} = 423,7\text{ mg}$
 $\cong 3,14\text{ mMol DG}$, von denen
 aber wahrscheinlich 75% zur Ätherspaltung ver-
 braucht wurden. Die Ätherspaltung von DG scheint
 rascher abzulaufen als die von OÄt_2 . Daher haben
 wir bei Umsetzungen mit AlCl_2H stets das Diäthyl-
 ätherat verwendet.

2. Ansatz: (ohne Abzug größerer Mengen DG)

Al	2 ml	30,1	T(III)	3,01
H ⁻	"	p=310	V=175	T=299
				2,92

$\text{Al:H}^- = 1,00:0,97$ gef. (1,00:1,00 ber.).

Im abkondensierten Lösungsmittelgemisch aus Benzol und OÄt_2
 war keine Hydridaktivität nachzuweisen.

2. Ansatz: (nach 4 h im Hochvakuum)

Al	597,2	21,1	T(III)	2,11
H ⁻	597,2	p=212	V=173,8	T=300
Cl	733,0	52,9	AgNO_3	5,29

DG-Gehalt (ber. für $\text{AlCl}_{2,04}\text{H}_{0,94}$) = $(597,2 - 212)\text{mg} = 385\text{ mg DG}$
 $(2,87\text{ mMol})$.

$\text{Al:H}^-:\text{Cl:DG} = 1,00:0,94:2,04:1,36$ gef.
(1,00:1,00:2,00:DG ber.)

2. Ansatz: (nach insgesamt 6 h im Hochvak.)

Al	186,6	9,5	T(III)	0,95
H ⁻	186,6	p=32	V=174	T=299,6
				0,30

$\text{Al:H}^- = 1,00:0,32$ gef. (1,00:1,00 ber.) .

Es läßt sich kein Diglymaddukt von einfacher Stöchiometrie er-
 halten, da mit abnehmendem Diglymgehalt zunehmend Produktzer-
 setzung eintritt.

AlCl_2H in Diglym $\delta^{27}\text{Al} = -110\text{ ppm}$ und -47 ppm (schmales und
 breites Signal gleicher Fläche)

IR $1850/\text{cm, st.}$ (breite Bande) .

VERSUCH 4: Darstellung von $\text{AlH}_2\text{Cl}\cdot\text{OÄt}_2$ aus LiAlH_4 und AlCl_3

a) Versuchsdurchführung ⁶²⁾

1. Ansatz: 60 ml ätherischer $1,00_3\text{M AlCl}_3$ -Lösung (60,1 mMol)
 wurden bei -18°C über einen Tropftrichter mit ein-
 tauchendem Ausfluß langsam mit 25,5 ml $2,39_6\text{M LiAlH}_4$ -Lösung
 in Äther versetzt. Noch während des Zulaufs fiel ein sehr
 dichter, weißer Niederschlag aus, der sich (im Unterschied zur
 AlCl_2H -Darstellung) nach 15-minütigem Rühren nicht mehr auf-

löste. Bei 0°C wurde der Äther im Hochvak. abgezogen; der noch leicht feuchte, voluminöse, weiße Rückstand wurde in eine vorgetrocknete Extraktionshülse überführt und mit 80 ml Benzol unter Stickstoff extrahiert. Die Feststoffmenge verringerte sich während der dreistündigen Extraktion nicht wesentlich. An der Glaswand des Benzolauffangkolbens schlug sich zunehmend schwarzes Aluminium ab. In der trüben Benzollösung wurde das $\text{Al}:\text{H}^-$ -Verhältnis gemessen (s.w.u.).

2. Ansatz: Wie im 1. Ansatz wurde die AlCl_3 -Lösung vorgelegt und mit der entsprechenden LiAlH_4 -Lösungsmenge langsam versetzt. Die sich rasch bildende schlammige, weiße Suspension verfestigte sich nach Ätherabzug. Zur schonenden Isolierung des AlH_2Cl wurde der Rückstand mit 150 ml Benzol 45 Minuten bei 10°C gerührt und von der klaren überstehenden Lösung eine $\text{Al}:\text{H}^-$ -Analyse durchgeführt. (s.w.u.).

Nach dem dabei erhaltenen unbefriedigenden Analysenergebnis haben wir 4 Stunden bei Raumtemperatur weitergerührt und daraufhin wieder das $\text{Al}:\text{H}^-$ -Verhältnis bestimmt. Diesen Vorgang wiederholten wir nach weiteren 4 Stunden.

b) Analysen

1. Ansatz:

Al	5 ml	12,2	T(III)	1,22
H ⁻	5 ml	p=164	V=176,6 T=299	1,55

 $\text{Al}:\text{H}^- = 1,00:1,27$ gef. (1,00:2,00 ber.).

2. Ansatz: (nach 45 Minuten)

Al	5 ml	10,7	T(III)	1,07
H ⁻	5 ml	p=161	V=176,6 T=299	1,53

 $\text{Al}:\text{H}^- = 1,00:1,42$ gef.

2. Ansatz: (nach 4 Stunden, 45 Minuten)

Al	5ml	15,1	T(III)	1,51
H ⁻	5 ml	p=268	V=178,8 T=296	2,60

 $\text{Al}:\text{H}^- = 1,00:1,75$ gef.

2. Ansatz: (nach 8 Stunden, 45 Minuten)

Al	5 ml	11,7	T(III)	1,17
H ⁻	5 ml	p=150	V=176,4 T=295,5	1,41

 $\text{Al}:\text{H}^- = 1,00:1,20$ gef.

Beide Ansätze scheinen zur Darstellung von AlClH_2 nicht geeig-

net zu sein. Möglicherweise trat in Benzol wegen der viel besseren Löslichkeit von $\text{AlCl}_2\text{H} \cdot \text{OÄt}_2$ anfangs Disproportionierung des AlCl_2H_2 auf, und erst langsam erhöhte sich dann die Konzentration an AlCl_2H_2 wieder. Bei langem Rühren trat dann irreversibel Ätherspaltung auf.

VERSUCH 5: Darstellung einer Lösung von AlH_3 in Diglym

a) Versuchsdurchführung

70 ml einer 0,308 M NaAlH_4 -Lösung in Diglym (21,6 mmol) wurden bei -18°C langsam unter Rühren aus einem Tropftrichter mit 30 ml einer 0,710 M ätherischen HCl (21,6 mmol) - dargestellt durch Einleiten von getrocknetem HCl in OÄt_2 - versetzt. Es entwich Wasserstoff, und die Lösung trübte sich. Aus dieser trüben Lösung wurde eine Probe entnommen, um die Vollständigkeit der Umsetzung zu prüfen. Der entweichende Wasserstoff kann nämlich leicht etwas HCl mitreißen. In diesem Versuch mußten nochmals 0,85 ml der HCl -Lösung zugesetzt werden. Danach wurde die Lösung rasch filtriert und analysiert. Sie trübte sich bei Temperaturen um 0°C zunehmend ein. Dieser Vorgang konnte durch kurzes Einfrieren auf -196°C und erneutes Auftauen anfangs rückgängig gemacht werden, rührt also wahrscheinlich von einem reversiblen AlH_3 -Polymerisationsprozess her.

Die klare $\text{OÄt}_2/\text{DG}$ -Lösung wurde sofort weiterverwendet. Beim Abzug von OÄt_2 fiel ein weißer Feststoff aus, der klare Überstand wurde erneut analysiert.

b) Analysen

1.) Zur Prüfung auf vollständigen Umsatz wurden 2,5 ml der Reaktionslösung nach Hydrolyse in H_2O mit 0,1 N HCl bis auf $\text{pH}=9$ titriert. Dabei bildete sich NaOH und $\text{Al}(\text{OH})_3$, von denen nur NaOH erfaßt wurde. Ergebnis: Konzentration an nichtumgesetztem $\text{NaAlH}_4 = 0,015\text{M}/2,51$ oder auf die Gesamtlösung umgerechnet 0,602 Mol NaAlH_4 .

2.) AlH_3 -Lösung in $\text{OÄt}_2/\text{DG}$:

Al	3 ml	6,9	T(III)		0,69
H ⁻	3 ml	p=220	V=180	T=302	2,10
Cl	3 ml	0	AgNO_3		0,00

$\text{Al}:\text{H}^- = 1,00:3,05$ gef. (1,00:3,00 ber.)

$[\text{AlH}_3] = 0,23 \text{ M/l.}$

3.) AlH_3 -Lösung in DG:

Al	5 ml	8,2	T(III)		0,82
H ⁻	5 ml	p=286	V=179,4	T=297,3	2,76

$\text{Al:H}^- = 1,00:2,97$ gef. (1,00:3,00 ber.).

$[\text{AlH}_3] = 0,164 \text{ M/l.}$

AlH_3 in Diglym $\delta^{27}\text{Al} = -126 \text{ ppm}$ (breites Signal)

IR: 1767/cm st. und 1712/cm m. (breite Bande mit breiter Schulter).

VERSUCH 6: Darstellung einer Lösung von AlClH_2 in OÄt_2

a) Versuchsdurchführung

Nach Mödritzer ³⁴⁾ und später Suchy ⁷⁹⁾ wurde eine aus LiAlH_4 und HCl frisch bereitete 0,591 M AlH_3 -Lösung in OÄt_2 hergestellt. 100 ml davon (59,1 mmol) wurden dann über einen Tropftrichter, dessen Ausflußrohr in die Lösung eintauchte, mit 52,4 ml einer 0,564 M AlCl_3 -Lösung in OÄt_2 bei -18°C versetzt. Es bildete sich eine farblose, klare Lösung. In ihr wurde das Al:Cl:H^- -Verhältnis zu 1,00:0,96:2,17 bestimmt. Zur Verbesserung des Verhältnisses ließen wir noch 2,0 ml 4,0 M ätherischer HCl zulaufen. Die Lösung wurde danach analysiert und wegen Zersetzungsgefahr sofort weiterumgesetzt. Beim Stehen bei Raumtemperatur bildete sich schon nach einer Stunde zunehmend mehr Niederschlag.

b) Analysen

Al	5 ml	31,3	T(III)		3,13
H ⁻	5 ml	p=170	V=701	T=299	6,38
Cl	5 ml	33,4	AgNO_3		3,34

$\text{Al:Cl:H}^- = 1,00:1,07:2,03$ gef. (1,00:1,00:2,00 ber.)
(für AlClH_2)

Nach Abzug von Lösungsäther bei 0°C wurde ein Addukt der ungefähren Zusammensetzung $1\text{AlH}_2\text{Cl} + 10\text{OÄt}_2$ erhalten; dieses wurde in Benzollösung vermessen.

AlClH_2 in OÄt_2 $\delta^{27}\text{Al} = -150 \text{ ppm}$ (sehr breites Signal)

$\text{AlClH}_2 \cdot \text{OÄt}_2$ in Benzol $\delta^{27}\text{Al} = -131 \text{ ppm}$ (breites Signal).

VERSUCH 7: Darstellung von AlH_2Cl in Diglym

a) Versuchsdurchführung

Auf 15 ml einer frisch hergestellten 0,626 M AlH_2Cl -Lösung in OÄt_2 (s. Versuch 6) (9,39 mmol) wurden nach dem Einfrieren 17 ml Diglym aufkondensiert. Aus der Mischung wurde im Hochvakuum bei -10°C der freie OÄt_2 abgezogen. Die klare Lösung lieferte die unten aufgeführten Analysenwerte.

Versuche, das reine $\text{AlH}_2\text{Cl} \cdot \text{OÄt}_2$ mit DG zu versetzen, wurden wegen der nicht zu verhindernden Zersetzung von AlClH_2 (Graufärbung) aufgegeben, nachdem vorher gesichert war, daß DG den OÄt_2 tatsächlich in stark exothermer Reaktion verdrängt.

Zur Isolierung eines $\text{AlClH}_2 \cdot \text{DG}$ -Adduktes wurde die Lösung bei 5°C im Hochvak. vom Lösungsmittel befreit. Nach 2 Stunden entstand ein wachsartiges, weißgelbes Produkt, das vor dem Einsetzen des Gasens analysiert wurde. Ein Teil des Waxes wurde trotz Gasentwicklung bei 10°C weiter getrocknet, es blieb schließlich ein weißes Pulver zurück.

b) Analysen

1.) AlH_2Cl -DG-Lösung nach OÄt_2 -Abzug:

Al	2 ml	12,0	T(III)	1,20
H ⁻	2 ml	p=246	V=178,6 T=299,3	2,35
Cl	2 ml	12,6	AgNO_3	1,26

$\text{Al:Cl:H}^- = 1,00:1,96:1,05$ gef. (1,00:2,00:1,00 ber.)

$[\text{AlH}_2\text{Cl}] = 0,60 \text{ M/l.}$

2.) "Wachs" vor Zersetzung:

Al	403,9	17,3	T(III)	1,73
H ⁻	"	p=88	V=694,7 T=298,4	3,30
Cl	649,5	29,3	AgNO_3	2,93

Diglym-Gehalt (ber. für $\text{AlCl}_{1,05}\text{H}_{1,90}$) = $(403,9 - 115) \text{ mg}$
 $\hat{=} 2,15 \text{ mmol DG.}$

$\text{Al:Cl:H}^-:\text{DG} = 1,00:1,05:1,90:1,24$ gef.

(1,00:1,00:2,00:DG ber.)

3.) "Pulver":

Al	311,5	16,2	T(III)	1,62
H ⁻	"	p=96	V=175,4 T=297,5	0,90

$\text{Al:H}^- = 1,00:0,56$ gef. (1,00:2,00 ber. für AlH_2Cl).

Wie in Versuch 3 konnte kein einfaches DG-Addukt gefaßt werden, weil das Addukt sich unter Ätherspaltung zersetzt.

AlH₂Cl-Diglymlösung $\delta^{27}\text{Al} = -144 \text{ ppm}$ (breites Signal)
 AlH₂Cl-DG-"Wachs" IR: 1770/cm st.; 1836/cm m. (1. Bande mit
 Schulter bei 1797/cm).

VERSUCH 8: Darstellung von AlCl₂(BH₄) in Diglym

a) Versuchsdurchführung

Auf 10,7 ml einer benzolischen Lösung von AlCl₂H·OÄt₂ (9,14 mMol; vergl. Versuch 2) wurden bei -196°C 20 ml DG aufkondensiert. Die Lösung wurde nach Auftauen bei 5-10°C von Benzol und OÄt₂ befreit, danach bei gleicher Temperatur mit 4,57 mMol B₂H₆ aus einem zugeschalteten Meßkolben verrührt. Erst nach ungefähr 4 Stunden war alles B₂H₆ aufgenommen worden. Es wurde keine Gasentwicklung beobachtet. Beim anschließenden Einengen (5°C) eines Teils der Lösung bildete sich ein hochviskoses Öl, welches zu gasen begann. Zu diesem Zeitpunkt wurden Analysen angefertigt. Das Öl wurde auch bei -25°C nicht fest.

b) Analysen

1.) AlCl₂(BH₄)-Diglymlösung:

Al	2,0 ml	8,70	T(III)	0,87
H ⁻	2,0 ml	p=348	V=180,4 T=296,5	3,40
B	2,0 ml	8,45	NaOH	0,84 ₅

Al:B:H⁻ = 1,00:0,97:3,91 gef. (1,00:1,00:4,00 ber.)

2.) AlCl₂(BH₄)·DG-Addukt:

Al	314	10,84	T(III)	1,08
B	"	8,50	NaOH	0,85
H ⁻	"	p=87	V=695 T=298,3	3,25

DG-Gehalt (ber. für AlCl₂(B_{0,79}H_{3,01})) = (314-119)mg = 195 mg
 = 1,45 mMol DG.

Al:B:H⁻:DG = 1,00:0,79:3,01:1,34 gef.

(1,00:1,00:4,00:DG ber.).

Es schien uns nach diesen Analysen sinnlos, das Öl weiter von DG befreien zu wollen, da offensichtlich mit Beginn des Gasens Zersetzung eintrat. Im abkondensierten Lösungsmittel konnte das entwichene B₂H₆ nachgewiesen werden. Für Untersuchungen am System AlCl₂(BH₄) haben wir daher stets die mehr oder weniger konzentrierte DG-Lösung verwendet.

$\text{AlCl}_2(\text{BH}_4)$ -DG-Lösung:

$\delta^{11}\text{B} = +35,0 \text{ ppm}$ (85 Hz) $t=0$ (mäßig-gut aufgel. Quintett, daneben kleineres Quintett bei +36,7 ppm)

$= +29,6 \text{ ppm}$ u. $+39,2 \text{ ppm}$ $t=1$ (flächengleiche Signale: nicht aufgelöst, breit und schlecht aufgelöstes Quintett).

$\delta^{27}\text{Al} = -104 \text{ ppm}$ u. -89 ppm (scharfes und halbbreites Signal, Flächen wie 2:1).

IR: 2475/cm und 2420/cm st.; 2152/cm st. (schmale Banden; bzw. breite unsymm. Bande).

VERSUCH 9: Umsetzung von AlCl_3 mit $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ (2:1)

1,849 g (13,85 mmol) AlCl_3 wurden bei -20°C in 14 ml DG gelöst. Auf die bei -196°C eingefrorene Lösung wurden 1,008 g (6,93 mmol) $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{O} \ddot{\text{A}}\text{t}_2^{(79)}$ aufkondensiert. Nach Auftauen auf 0°C ließ sich der freigewordene Äther abziehen und auswiegen: 539 mg (7,25 mmol, ber. 6,93 mmol).

Diglym-Lösung:

$\delta^{11}\text{B} = +30,0 \text{ ppm}$ und $\sim +38 \text{ ppm}$ (unaufgelöstes Signal und breite, komplexe S.-Gruppe).

Die gewünschte Umsetzung zum $\text{AlCl}_2(\text{BH}_4)$ war offensichtlich nicht erfolgt; es fanden vielmehr Austauschprozesse statt.

VERSUCH 10: Darstellung von $\text{AlClH}(\text{BH}_4)$ in Diglym

a) Versuchsdurchführung

Auf 15 ml einer 0,626 M AlClH_2 -Lösung in $\text{O} \ddot{\text{A}}\text{t}_2$ (9,39 mmol) wurden bei -196°C 20 ml DG aufkondensiert. Beim Auftauen auf 0°C trat zunächst Wasserstoffentwicklung auf (0,25 mmol). Nachdem aller Äther abgepumpt war, wurden 4,695 mmol B_2H_6 in die Reaktionsmischung eingerührt. Die B_2H_6 -Aufnahme war nach 3 Stunden abgeschlossen. Die klare, nicht nach Diboran riechende Lösung wurde analysiert und anschließend bei 5°C eingeeengt. Nach ungefähr einer Stunde begann das zähe Öl zu gasen, es roch schwach nach B_2H_6 . Zu diesem Zeitpunkt wurde es analysiert. Im abkondensierten DG konnten insgesamt 0,9 mmol Bor nach Hydrolyse und Bestimmung des H_2 nachgewiesen werden. Vom Öl haben wir nach den Erfahrungen aus Versuch 1-9 kein weiteres

Lösungsmittel mehr abgepumpt. Das Öl verfestigte sich nach 2 Tagen bei -25°C .

b) Analysen

1.) $\text{AlClH}(\text{BH}_4)$ -DG-Lösung:

Al	2 ml	7,9	T(III)	0,79
Cl	2 ml	8,15	AgNO_3	0,815
B	2 ml	7,3	NaOH	0,73
H^-	2 ml	p=102	V=695	T=295,4
				3,84

$$\text{Al:Cl:B:H}^- = 1,00:1,03:0,92:4,86 \text{ gef.}$$

$$(1,00:1,00:1,00:5,00 \text{ ber.}).$$

2.) $\text{AlClH}(\text{BH}_4)$ -DG-Öl:

Al	412	17,1	T(III)	1,71
Cl	348	14,9	AgNO_3	1,77
B	412	15,2	NaOH	1,52
H^-	412	p=218	V=697	T=298
				8,18

$$\text{DG-Gehalt (ber. für } \text{AlCl}_{1,04}\text{H}_{4,78}\text{B}_{0,89}) = (412-132)\text{mg} = 280\text{mg} \\ \approx 2,10 \text{ mmol DG.}$$

$$\text{Al:Cl:B:H}^-:\text{DG} = 1,00:1,04:0,89:4,78:1,23 \text{ gef.}$$

$$(1,00:1,00:1,00:5,00:\text{DG ber.}).$$

Da sich die Verbindung unter Diboran-Abspaltung schon etwas zersetzt hatte, wurde bei weiteren Umsetzungen nur die Diglym-Lösung verwendet.

$\text{AlClH}(\text{BH}_4)$ -DG-Lösung:

$$\delta^{11}\text{B} = +35,8 \text{ ppm (83 Hz)} \quad t=0 \quad (\text{schlecht aufgel. Quintett}) \\ = +37 \text{ ppm} \quad t=7 \quad (\text{nicht aufgel. breites Sign.}) \\ \delta^{27}\text{Al} = -70 \text{ ppm} \quad (\text{breites Signal})$$

$$\text{IR: } 2450/\text{cm st. und } 2400/\text{cm st.; } 2156/\text{cm sch.; } 1840/\text{cm st. und breit.}$$

VERSUCH 11: Darstellung von $\text{AlH}_2(\text{BH}_4)$ und $\text{AlH}(\text{BH}_4)_2$ in Diglym

a) Versuchsdurchführung

Vorgelegt wurden jeweils 17,4 ml einer frisch bereiteten 0,230 M AlH_3 -Lösung (4,0 mmol) in DG; aus einem zugeschalteten Meßkolben ließen wir bei -10°C 2,0 mmol B_2H_6 (bzw. 4,0 mmol) in die Lösungen einrühren. Die Gasaufnahme erfolgte in beiden Fällen innerhalb von 30 Minuten quantitativ. Es entstand kein Wasserstoff. Beide Lösungen trübten sich bei der Umsetzung etwas ein: die $\text{AlH}(\text{BH}_4)_2$ -Lösung sehr schwach, die $\text{AlH}_2(\text{BH}_4)$ -Lösung etwas stärker. Sie wurden analysiert und danach zur

Bestimmung des Addukt-DG bei 0°C eingeengt. Nach zwei Stunden blieben klare, hochviskose Öle zurück. Nur das boranatreichere Alan besaß einen allerdings geringen B_2H_6 -Dampfdruck (im Gegensatz zu $Al(BH_4)_3$, s.u.). Das $AlH_2(BH_4)$ -DG-Addukt erstarrte nach eintägiger Aufbewahrung bei -25°C, das $AlH(BH_4)_2$ -Addukt nicht.

b) Analysen

1.) $AlH_2(BH_4)$ -DG-Lösung:

Al	2,5 ml	5,70	T(III)	0,57
B	2,5 ml	5,68	NaOH	0,57
H ⁻	2,5 ml	p=91	V=694,7 T=299	3,40

$Al:B:H^- = 1,00:1,00:5,96$ gef. (1,00:1,00:6,00 ber.).

2.) $AlH(BH_4)_2$ -DG-Lösung:

Al	2,5 ml	5,65	T(III)	0,57
B	2,5 ml	11,05	NaOH	1,11
H ⁻	2,5 ml	p=135	V=696 T=299	5,04

$Al:B:H^- = 1,00:1,95:8,90$ gef. (1,00:2,00:9,00 ber.).

3.) $AlH_2(BH_4)$ -DG-Öl:

Al	215	10,95	T(III)	1,10
B	"	10,10	NaOH	1,01
H ⁻	"	p=162	V=696 T=298	6,08

DG-Gehalt (ber. für $AlBH_{6,08}$) = (215-47)mg = 168 mg
 $\hat{=} 1,25$ mMol DG.

$Al:B:H^-:DG = 1,00:0,92:5,53:1,14$ gef.

(1,00:1,00:6,00:DG ber.).

4.) $AlH(BH_4)_2$ -DG-Öl:

Al	315	14,60	T(III)	1,46
B	"	28,00	NaOH	2,80
H ⁻	"	p=313	V=699 T=296,5	11,80

DG-Gehalt (ber. für $AlB_{1,92}H_{8,10}$) = (315-82)mg = 233 mg
 $\hat{=} 1,72$ mMol DG.

$Al:B:H^-:DG = 1,00:1,92:8,10:1,18$ gef.

(1,00:2,00:9,00:DG ber.).

$AlH_2(BH_4)$ in DG:

$\delta^{11}B = +37,8$ ppm (84 Hz) t=0 (gut aufgelöstes Quintett)
 $= +37,9$ ppm (84 Hz) t=7 (" " ")

$\delta^{27}Al = -122$ ppm (breit. Signal)

IR: 2420/cm m. und 2380/cm m.; 2230/cm sch. und 2160/cm sch.; 1840/cm m. (breit.).

$\text{AlH}(\text{BH}_4)_2$ in DG:

$\delta^{11}\text{B} = +35,7 \text{ ppm (83 Hz)} \quad t=0 \quad (\text{gut aufgel. Quintett})$
 $= +35,8 \text{ ppm (84 Hz)} \quad t=7 \quad (\quad " \quad " \quad " \quad)$

$\delta^{27}\text{Al} = -75 \text{ ppm} \quad (\text{mittelbreites Signal})$

IR: $2451/\text{cm st.}$ und $2400/\text{cm st.}$; $2220/\text{cm m.}$ und $2155/\text{cm st.}$; $1840/\text{cm m., breit.}$

VERSUCH 12: Darstellung von $\text{AlCl}(\text{BH}_4)_2$ in DG

a) Versuchsdurchführung

Auf 15 ml frischer, 0,626 M ätherischer AlClH_2 -Lösung wurden bei -196°C 15 ml DG aufkondensiert. Nach Abzug des Äthers bei 0°C innerhalb von 30 Minuten wurden bei gleicher Temperatur 9,39 mmol B_2H_6 in die Lösung eingerührt. Nach 2,5 Stunden war alles Diboran aufgenommen worden. Es hatten sich gleichzeitig 0,20 mmol H_2 gebildet. Die erhaltene Lösung roch stark nach B_2H_6 . Sie wurde analysiert, anschließend bei 5°C eingeeengt und bei Beginn des Gasens erneut analysiert. Weiteres Einengen führte dazu, daß verstärkt Diboran freigesetzt wurde, insgesamt entstanden dabei 0,58 mmol B_2H_6 . Das vorher gebildete zähflüssige Öl konnte auch nach Abkühlen auf -25°C in mehreren Tagen nicht verfestigt werden.

b) Analysen

1.) Diglymlösung von $\text{AlCl}(\text{BH}_4)_2$:

Al	2 ml	11,7	T(III)	1,17
Cl	2 ml	12,0	AgNO_3	1,20
B	2 ml	22,1	NaOH	2,21
H^-	2 ml	p=232	V=697	T=299,5
				8,65

$\text{Al:Cl:B:H}^- = 1,00:1,02:1,89:7,40 \text{ gef.}$

(1,00:1,00:2,00:8,00 ber.)

Das gefundene Molverhältnis weicht vom erwarteten wegen des hohen Diborandampfdruckes stark ab.

2.) $\text{AlCl}(\text{BH}_4)_2$ -Diglym-Öl:

Al	541	18,35	T(III)	1,84
Cl	309	10,1	AgNO_3	1,01
B	541	34,2	NaOH	3,42
H^-	541	p=354	V=700	T=300
				13,3

DG-Gehalt (ber. für $\text{AlCl}_{0,92}\text{B}_{1,86}\text{H}_{7,20}$) = $(541-159)\text{mg} = 382 \text{ mg}$
 $\hat{=} 2,84 \text{ mmol DG.}$

$\text{Al:Cl:B:H}^-:\text{DG} = 1,00:0,92:1,86:7,20:1,84 \text{ gef.}$

(1,00:1,00:2,00:8,00:DG ber.).

Das Al:B-Verhältnis hatte sich infolge weiterer Diboran-entwicklung beim Abpumpen des Lösungsmittels weiter verschlechtert.

$\text{AlCl}(\text{BH}_4)_2$ in DG:

$\delta^{11}\text{B} = +33,8 \text{ ppm (85 Hz)}$ $t=0$ (mäßig aufgel. Quintett)
 $= +31 \text{ ppm}, +36 \text{ ppm}, +40 \text{ ppm}$ $t=7$ (unstrukturiertes Sign. und Doppelsign. 1:2)
 $\delta^{27}\text{Al} = -67 \text{ ppm}$ (breites Sign.)

IR: $2470/\text{cm st.}$ und $2410/\text{cm st.}$; $2150/\text{cm st.}$ (breit mit Schulter).

VERSUCH 13: Darstellung von $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ in Diglym aus AlH_3

a) Versuchsdurchführung

In 24,4 ml einer frisch bereiteten 0,164 M AlH_3 -DG-Lösung (4,00 mMol) wurden bei -10°C 6,00 mMol B_2H_6 eingerührt. Die Gasaufnahme erfolgte rasch und quantitativ in einer Stunde. Es wurde keine H_2 -Entwicklung beobachtet; die Lösung blieb klar und farblos.

Zur Isolierung des DG-Adduktes wurde das Lösungsmittel bei 10°C im Hochvak. abgepumpt. Es blieb nach 3 Stunden ein ölig wachsartiger, weißer Rückstand übrig, der sich bei noch längerem Abpumpen unter H_2 - und B_2H_6 -Entwicklung zersetzte. Der Abbau wurde nicht weiter verfolgt. Als der Rückstand zu gasen begann, wurde er analysiert. Das abgezogene DG enthielt nur wenig Diboran ($< 0,02 \text{ mMol}$). Die erhaltene Verbindung erstarrte nach zwei Tagen bei -25°C .

b) Analysen

$\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ -DG-Öl:

Al	259	11,1	T(III)	1,11
B	259	31,5	NaOH	3,15
H ⁻	259	p=349	V=700 T=298,3	13,1

DG-Gehalt (ber. für $\text{AlB}_{2,84}\text{H}_{11,8}$) $= (259-77) = 182 \text{ mg DG}$
 $\approx 1,35 \text{ mMol DG.}$

$\text{Al:B:H}^-:\text{DG} = 1,00:2,84:11,8:1,21$ gef.

(1,00:3,00:12,00:DG ber.).

Die Zusammensetzung des Produkts kommt einem 1:1-Addukt nahe. Wahrscheinlich verhindert die bei der gemessenen Zusammensetzung beginnende Zersetzung, daß ein 1:1-Addukt erreicht wird.

$\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ -DG-Lösung:

$\delta^{11}\text{B} = +33,8 \text{ ppm (86 Hz)}$ $t=0$ (gut aufgelöstes Quintett)
 $= +33,9 \text{ ppm (84 Hz)}$ $t=7$ (mäßig-gut aufgel. Quint.)

$\delta^{27}\text{Al} = -63 \text{ ppm}$ (mäßig breites Signal)

IR: 2474/cm m.-st. und 2415/cm st.; 2220/cm m. und 2150/cm m.-st.

VERSUCH 14: Darstellung von $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ in DG aus $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ in OAt_2

a) Versuchsdurchführung

Auf 20 ml 1,80 M ätherischer $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ -Lösung (3,60 mMol) wurden nach Abkondensieren des freien Äthers 0,512 ml DG (3,60 mMol, Dichte bei $25^\circ\text{C} = 0,943 \text{ g/ml}$) aufkondensiert und 2 Stunden bei $+10^\circ\text{C}$ verrührt. Alles bei $+25^\circ\text{C}$ Flüchtige wurde innerhalb von 15 Minuten abkondensiert und ausgewogen. In 2 Stunden ließ sich das restliche freie Lösungsmittel bei $+10^\circ\text{C}$ abpumpen und auswiegen. Das zurückgebliebene trockene Festprodukt wurde analysiert. Der Diborandampfdruck des Rückstands war zwar kleiner als 1 Torr, dennoch entwickelte sich langsam stetig B_2H_6 .

b) Analysen

Innerhalb der ersten 15 Minuten abgezogene Lösungsmittelmenge: 258,9 mg (Bor-frei), am Siedepunkt von 34°C als OAt_2 erkannt. Demnach betrug die Ausbeute 3,50 mMol OAt_2 . Nach dieser Zeit wog das wachsartige Produkt 753 mg, nach 2 weiteren Stunden bei 25°C 571 mg: Gewichtsabnahme also 182 mg.

Abkondensierte B_2H_6 -Menge, bestimmt durch Hydrolyse und volumetrische H_2 -Messung $n_{\text{H}_2} = 4,32 \text{ mMol}$ ($p=441 \text{ V}=182,2 \text{ T}=298$), also 1,44 mMol BH_3 . 1 mMol $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ hat 0,40 mMol BH_3 verloren. Die nach OAt_2 -Abzug zusätzliche Gewichtsabnahme von (182-20)mg besteht aus 162 mg DG (1,20 mMol). Die 20 mg Gewicht stammen von 0,40 mMol BH_3 . Jedes mMol $\text{Al}(\text{BH}_4)_2,6\text{X}_{0,4}$ ($\text{X}=\text{H}^-$ oder Ätherspaltungsrest) trägt daher nur noch $2/3$ mMol DG!

$\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ in OAt_2 :

$\delta^{11}\text{B} = +35,1 \text{ ppm (86 Hz)}$ (Quintett)
 $\delta^{27}\text{Al} = -52 \text{ ppm}$ (breites Signal)

$\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{OÄt}_2$ in DG:

$\delta^{11}\text{B} = +33,6 \text{ ppm (86 Hz)}$ (Quintett) .

VERSUCH 15: Umsetzung von $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{OÄt}_2$ mit Monoglym

a) Versuchsdurchführung

Auf 1,497 g $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{OÄt}_2$ (10,28 mMol der Dichte 0,750 g/ml bei 20°C) wurden 464 mg Monoglym (5,14 mMol) aufkondensiert. Nach Auftauen und 1-stündigem Rühren bei $+10^\circ\text{C}$ war die Mischung breiig, milchig-weiß geworden. Der Dampfdruck an freigewordenen Gasen lag unter 1 Torr. Das Lösungsmittel wurde nun bei $+10^\circ\text{C}$ abgezogen, ausgewogen und der beinahe feste Rückstand erneut mit 464 mg MG versetzt, anschließend innerhalb einer Stunde bei $+10^\circ\text{C}$ erneut Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand war zu weißen Pulver geworden und roch nach B_2H_6 .

b) Analysen

1.) Auswaage an LM nach erster MG-Zugabe 403,2 mg, am Siedepunkt (34°C) als OÄt_2 erkannt; sein B_2H_6 -Gehalt lag unter 0,01 mMol. Die Reaktionslösung hatte also 5,43 mMol OÄt_2 verloren.

2.) Auswaage an LM nach zweiter MG-Zugabe 324,8 mg, ebenfalls als OÄt_2 erkannt mit B_2H_6 -Gehalt kleiner als 0,01 mMol. Die Reaktionsmischung hatte weitere 4,38 mMol OÄt_2 verloren. Die insgesamt freigewordene OÄt_2 -Menge (9,81 mMol) läßt auf die Bildung eines nicht verbrückten Adduktes aus 1 $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ und 1 Monoglym schließen.

VERSUCH 16: ^{11}B -KMR-Spektren von Diboranlösungen in Äthern

Die Lösungen wurden jeweils durch 2-stündiges Einrühren von gasförmigem Diboran bei 20°C in die verschiedenen Lösungsmittel hergestellt. (Siehe Abb. XVI auf Seite 57).

Diboran in THF: $\delta^{11}\text{B} = +0,7 \text{ ppm (101 Hz)}$ (gut aufgel. Quartett)

Diboran in OÄt_2 : $\delta^{11}\text{B} = -18,9 \text{ ppm}$ (breites, nicht aufgel. Sign.)

Diboran in Monoglym: $\delta^{11}\text{B} = -19,3 \text{ ppm (größtes Signal)}$;
 $-2,7 \text{ ppm (88 Hz)}$ (schlecht aufgel. Quartett)

Diboran in Diglym: $\delta^{11}\text{B} = -18,9 \text{ ppm (breites Signal)}$;
 $-2,6 \text{ ppm (90 Hz)}$ (sehr schlecht aufgel. Quartett gleicher Größe).

VERSUCH 17: Umsetzung von AlCl_3 mit B_2H_6 in Diglym

10 ml einer 0,802 M AlCl_3 -Lösung in DG (8,02 mMol) wurden mit 4,00 mMol B_2H_6 verrührt (10°C). Nach 3 Stunden und nach 10 Tagen wurde von der klaren Lösung ein ^{11}B -KMR-Spektrum aufgenommen.

Nach 3 h: $\delta^{11}\text{B} = -18 \text{ ppm}; -2,1 \text{ ppm}; +5,5 \text{ ppm}; +10,2 \text{ ppm}; +15,6 \text{ ppm}; +29,3 \text{ ppm}$ als intensivste Signale in dem sehr komplexen Spektrum.

Nach 11 d: $\delta^{11}\text{B} =$ wie oben; Signal bei +10,2 ppm gewachsen; neues Sign. bei +21,6 ppm; Signal bei 29,3 ppm verschwunden.

VERSUCH 18: Umsetzung von AlH_3 mit Bbut_3 (1:3)

Auf 8,1 ml AlH_3 -Lösung in OÄt_2 der Konzentration 0,55 M/l (4,45 mMol)⁷⁹⁾ wurden 3,24 ml Bbut_3 bei Raumtemperatur aufpipettiert und 24 Stunden bei 25°C gerührt. Da keine Veränderung im System beobachtet werden konnte, wurde weitere 6 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die unverändert erscheinende Mischung aus AlH_3 im Niederschlag und Bbut_3 in Lösung wandelte sich nach 10 Tagen bei 25°C in ein Gel-artiges, durchsichtiges Produkt um, welches beim Abkühlen an Festigkeit verlor. Stets blieb aber AlH_3 im Bodensatz. Die Gel-artige Substanz wurde in DG gelöst und ^{11}B -KMR-spektrographisch vermessen.

$\delta^{11}\text{B} = -54 \text{ ppm}; -32 \text{ ppm}$ unaufgelöste Signale vom Flächenverhältnis 3:1
-85 ppm sehr breites, nicht aufgel. Sign.

VERSUCH 21: Darstellung von $\text{Nbut}_4\text{AlH}_4$

a) Versuchsdurchführung

In leichter Abwandlung der Vorschrift von Ehrlich, Young und Perry⁵⁶⁾ wurden 25 g Nbut_4Br in 400 ml Benzol gelöst und mit 5,3 g (140 mMol) LiAlH_4 12 Stunden (nicht länger, da sich sonst das gebildete Öl verfestigt) bei 25°C gerührt. Danach wurden Benzol- und Ölphase abgefrittet. Da das Öl z.T. auf der Fritte erstarrte, mußte sie auf ungefähr 60°C geheizt werden. Im Filtrat haben wir die leichtere Schicht abgehebert. Das Öl wurde noch 1,5 Stunden im Hochvak. vom Benzol befreit, wobei es sich in ein trockenes, weißes Pulver umwandelte. Dieses war im Gegensatz zu NaAlH_4 an feuchter Luft selbstentzündlich.

b) Analysen von $\text{Nbut}_4\text{AlH}_4$:

$\frac{\text{Al}}{\text{H}}$	194	7,15	T(III)	0,715
"	"	p=302	V=179,4 T=303	2,87

$\text{Al:H}^- = 1,00:4,02$ gef. (1,00:4,00 ber.)

Substanzmenge (ber. aus $\frac{\text{Al}}{\text{H}}$ -Wert) = 195 mg (Abweichung von Einwaage 0,5%).

C	gef. 59,3%	(ber. 62,8%)
H	gef. 12,9%	(ber. 14,6%).

Spektroskopische Daten s. Versuch 88.

VERSUCH 22: Umsetzung von AlCl_3 mit NaBH_4 in DG (1:1)

a) Versuchsdurchführung

787 mg (5,90 mMol) AlCl_3 wurden in 10 ml DG unter Rühren und Kühlung gelöst und nach dem Einfrieren auf -196°C mit 7,38 ml einer 0,80₁ M NaBH_4 -Lösung in DG (5,90 mMol) versetzt. Die nach Auftauen unter Schäumen eintretende Reaktion verursachte, daß sich 0,07 mMol H_2 und 0,03 mMol B_2H_6 bildeten. Bei 25°C wurde nach 30-minütigem Rühren das Lösungsmittel von der klaren Lösung abkondensiert. Die mitabkondensierte B_2H_6 -Menge haben wir von Zeit zu Zeit gemessen. Nach 7 Stunden blieb ein glasig-festes Produkt über. Dieses wurde 4 Stunden bei 110°C im Hochvak. getrocknet und nach Bestimmung der entwickelten Gasmenge weiter auf 140°C erwärmt. Es fand keine weitere Gas-

entwicklung statt. Aus der pulvrigen Substanz sublimierte kein Aluminiumchlorid ab.

b) Analysen

1.) Reaktionslösung:

Al	2 ml	6,05	T(III)	0,61
Cl	2 ml	17,6	AgNO ₃	1,76
B	2 ml	5,57	NaOH	0,56
H ⁻	2 ml	p=62	V=694 T=298	2,32

Al:Cl:B:H⁻ = 1,00:2,89:0,92:3,81 gef.

(1,00:3,00:1,00:4,00 ber. für NaCl₃AlBH₄).

2.) Beim Einengen freigesetzte B₂H₆-Menge:

0 - 7 h : 1,18 mmol BH₃ (durch Hydrolyse best.)
+ 0,05 mmol " "

3.) Nach 7 h erhaltenes Festprodukt:

Al	317	7,39	T(III)	0,74
Cl	170	11,63	AgNO ₃	1,16
B	317	5,30	NaOH	0,53
H ⁻	317	p=230	V=178 T=296	2,22

Al:Cl:B:H⁻ = 1,00:2,94:0,72:3,00 gef.

(1,00:3,00:1,00:4,00 ber. für NaCl₃AlBH₄).

DG-Gehalt (ber. für NaAlCl₂,94B₀,72H₃,00) = (317-122)mg
= 1,45 mmol DG,

Ätherspaltung bleibt unberücksichtigt.

Al:DG = 1,00:1,96 gef. (1,00:2,00 ber. für 1:2-Addukt).

4.) Nach 4 h bei 110°C:

Insgesamt entwickelte Gasmenge (nur B₂H₆) 0,18 mmol.

DG-Lösung von Na[Cl₃Al(BH₄)]:

$\delta^{11}\text{B} = +34,8 \text{ ppm (85 Hz)}$ (mäßig aufgel. Quintett, das zusätzlich das NaBH₄-Quintett enthält)

$\delta^{27}\text{Al} = -130 \text{ ppm}$ (breites unsymm. Signal)

IR: 2502/cm sch.; 2429/cm st.; 2380/cm st.;
2103/cm sch. (breit mit Schulter 2200/cm).

DG-Addukt nach 4 h bei 110°C:

kein ^{11}B -KMR-Signal.

VERSUCH 23: Umsetzung von AlCl₃ mit NaBH₄ in Benzol (1:1)

a) Versuchsdurchführung

Auf eine Suspension von 140 mg (3,70₅ mmol) fein gepulvertem NaBH₄ in 5 ml Benzol wurden bei -196°C 494 mg (3,70₅ mmol) AlCl₃ in 15 ml Benzol aufpipettiert. Nach Auftauen wurde die

VERSUCH 24: Versuch zur Isolierung definierter Verbindungen
aus der Mischung AlCl_3 und NaBH_4 in DG (1:3)

a) Versuchsdurchführung

368 mg (2,76 mMol) AlCl_3 wurden in 9,7 ml DG bei -20°C gelöst und bei gleicher Temperatur mit 10,3 ml 0,801 M NaBH_4 -Lösung in DG (8,24 mMol) versetzt. Bei $+30^\circ\text{C}$, dem Temperaturbereich maximaler Löslichkeit von NaBH_4 in DG, wurde die zu untersuchende Reaktionslösung partiell vom Lösungsmittel befreit, die eingeeengten Lösungen spektrographisch vermessen, die Niederschläge gewogen und analysiert, sowie die entwickelte Gasmenge bestimmt. Anschließend erhitzen wir die hochviskose Lösung (s.Tab. unter 3.) noch auf 110°C und 190°C

b) Analysen

Mischg.nach Abkon- dens. des LM bei $T/^\circ\text{C}$ und t/min .	jeweils abgetrennter Niederschlg.	jeweilige H_2 - Entwicklg. ^{a)}	jeweilige Diboran- Entwicklg. ^{a)}
1.Darstllg. der Lsg bei -20° in $t=15$	-	0,23 mMol	-
2.klare Lsg bei 30° nach $t=60$ ^{a)}	-	-	0,05 mMol
viskose Lsg bei 30° nach zus. $t=120$ ^{a)}	-	-	-
hochviskose Lsg b. 30° nach zus. $t=150$ ^{a)}	1,55 mMol NaBH_4 ^{b)}	-	0,185 mMol
hochviskose Lsg b. 30° nach zus. $t=210$	3,90 mMol NaBH_4 ^{b)}	-	0,02 mMol
3."Wachs bei 110° nach $t=10$ ^{a)}	-	-	} 1,16 mMol
Feststoff b. 110° nach zus. $t=30$	-	-	
Pulver b. 110° nach zus. $t=60$ ^{a)}	-	-	
4.Pulver b. 190° nach $t=120$ ^{c)}	-	0,356 mMol	-

a) bis d) Erläuterungen umseitig.

VERSUCH 26: Temperaturabhängige ^{11}B -KMR-Untersuchung am System $1\text{AlCl}_3/3\text{NaBH}_4/\text{DG}$

Die wie in Versuch 25 dargestellte Lösung wurde ^{11}B -KMR-spektrographisch bei gleichbleibender Sendeenergie im Temperaturbereich von -60°C bis $+40^\circ\text{C}$ vermessen. (Spektren siehe Abb.V, Seite 20).

$T/^\circ\text{C}$	$\delta^{11}\text{B/ppm}$ (J_{BH}/Hz) Quintett	$\delta^{11}\text{B/ppm}$ (J_{BH}/Hz) Quintett	$\delta^{11}\text{B/ppm}$ (J_{BH}/Hz) Quartett
+40	+41,4 (81)	+34,1 (86)	-
+25	+40,9 (81)	+33,8 (83)	-
+15	+40,8 (81)	+33,9 (84)	angedeutet
+ 5	+40,5 (81)	+33,7 (85)	+25 (110?)
- 5	+40,4 (81)	+33,7 (85)	angedeutet
-15	+40,1 (81)	+33,3 (82)	-
-25	+39,8 (81)	+33 (-)	-
-35	+39,5 (81)	angedeutet	-
-45	+39,2 (81)	angedeutet	-
-60	?	-	-

VERSUCH 27: Konzentrationsabhängige ^{11}B -KMR-Untersuchung am System $1\text{AlCl}_3/3\text{NaBH}_4/\text{DG}$

Die Darstellung der Mischungen erfolgte wie in Versuch 24. Anfangs trat in allen Fällen leichtes Gasen auf. Die Reaktionen verliefen exotherm. Auftretende Niederschläge erwiesen sich stets als NaBH_4 , entweder als Monoätherat $\text{NaBH}_4 \cdot 1\text{DG}$ (nadelförmig) oder bei höheren Temperaturen solvatfrei ⁴⁾. Die Lösungen wurden so angesetzt, daß die Konzentration an Bor mit ungefähr 0,80 M/l konstant blieb. Außer den in der Tabelle aufgeführten Mischungen haben wir noch eine mit großem AlCl_3 -Überschuß hergestellt und vermessen, (s.u.).

Molverhältnis $\text{AlCl}_3:\text{NaBH}_4$	Molmenge AlCl_3	Molmenge NaBH_4	Volumen/ml der DG-Lsg
1/3:1	3,36	10,08	12,6
1/2:1	3,99	7,98	9,98
1:1	7,67	7,67	9,60
2:1	7,26	3,63	4,54

^{11}B -KMR-Spektren der Mischungen aus obiger Tabelle. Flächenverhältnisse siehe Tab.I, Seite 15. Die Sendeenergie des KMR-Gerätes wurde bei allen Proben konstant gehalten, vergl. Abb. III.

$\text{Al}:\text{B}^{\text{a})}$	Quintett $\delta^{11}\text{B}/\text{ppm} (J_{\text{BH}}/\text{Hz})$	Quintett $\delta^{11}\text{B}/\text{ppm} (J_{\text{BH}}/\text{Hz})$	Quartett ^{b)} $\delta^{11}\text{B}/\text{ppm} (J_{\text{BH}}/\text{Hz})$
0:1	+41,8 (81)	-	-
1/3:1	+41,8 (81)	+34,9 (85)	+25 (100) 1-2% Ges.fläche
1/2:1	+41,8 (81)	+34,8 (85)	+25 (100) <1% Ges.fläche
1:1	+41,7 (84)	+34,8 (87)	+25 (100) <1% Ges.fläche
2:1	+41,1 (-)	+34,8 (87)	angedeutet
n:1 (n>1)	+41,5 (82) Austauschsign. 25% Ges.fläche	+35,6 (83) Austauschsign. 50% Ges.fläche	+24,7 25% Ges.fläche

a) $\text{Al}:\text{B}$ heißt $\text{AlCl}_3:\text{NaBH}_4$.

b) Abnehmende Fläche vom Verhältnis 1/3:1 bis 2:1.

^{11}B -KMR-Spektrum von einer Lösung aus LiBH_4 und AlCl_3 in DG mit den eingesetzten Konzentrationen von je 0,742 M/l :

$\delta^{11}\text{B} = +40,3 \text{ ppm}$ (schlecht aufgelöstes Quintett mit 62% der Gesamtfläche)
 $+35,2 \text{ ppm}$ (84 Hz) (gut aufgelöstes Quintett mit 38% der Gesamtfläche)
 $+25 \text{ ppm}$ (angedeutetes Quartett mit <1% der Gesamtfläche).

Das ^{11}B -KMR-Spektrum einer Mischung von Nbut_4BH_4 mit AlCl_3 wies wegen der Schwerlöslichkeit von Nbut_4BH_4 keine sichtbaren Resonanzsignale auf.

VERSUCH 28: Leitfähigkeitstiteration von AlCl_3 mit NaBH_4 in DG

1. Vergleichstiteration: Zum vorgelegten Diglym (30 ml) wurde eine 0,870 M NaBH_4 -DG-Lösung bei 25°C zugetropft. Leitfähigkeitsmessung wurde nach jeweils 1 Minute vorgenommen.

Meßdaten.	NaBH_4 -Lsg/ml	0	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0
	$\text{L/S} \cdot 10^{-4}$	4,001	0,53	0,06	0,10	0,13	0,24

4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0	11,0	12,0	13,0
0,36	0,49	0,63	0,78	0,97	1,11	1,30	1,46	1,69	1,83

14,0	15,0	17,0	18,5	20,0
2,01	2,20	2,54	2,83	3,06

2. Titration AlCl_3 mit NaBH_4 : Im Leitfähigkeitsgefäß wurden 938 mg (7,03 mmol) AlCl_3 in 30 ml DG gelöst, so daß die Elektroden ganz bedeckt waren. Unter gleichmäßigem Rühren wurde eine 0,829 M NaBH_4 -DG-Lösung bei 25°C zugetropft. Beim Zulaufen setzte anfangs stets leichtes Gasen (B_2H_6 und H_2) ein, das zur Blasenbildung an den Elektroden führte. Die Blasen mußten vor jeder Messung entfernt werden. Nachdem das Molverhältnis 1:1 überschritten war, begann die Lösung beim Zutropfen erneut zu gasen. Die Meßwerte wurden jeweils 3 Minuten nach der Zugabe der NaBH_4 -Lösung abgelesen.

Meßdaten:

NaBH ₄ -Lsg/ml	1,15	1,5	2,0	2,5
L/S.10 ⁻⁴	17,8	19,5	21,0	23,1
Molenbruch v. AlCl ₃	0,881	0,850	0,810	0,773

3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	7,0	8,0	8,5
24,3	26,1	27,5	28,8	30,0	31,6	35,1	35,5	35,7
0,739	0,709	0,679	0,654	0,630	0,607	0,546	0,515	0,499

9,0	9,5	10,0	11,0	13,0	15,0	17,0	19,0	21,0
35,3	35,3	34,9	34,7	34,1	33,1	32,5	31,4	31,0
0,485	0,472	0,459	0,435	0,395	0,362	0,333	0,309	0,288

23,0	25,0
30,2	29,5
0,270	0,254

(Eine entsprechende Leitfähigkeits-
titration von AlCl₃ mit Nbut₄BH₄
scheiterte an der zu geringen Lös-
lichkeit von Nbut₄BH₄ in Diglym).

VERSUCH 29: Darstellung von Nbut₄Cl₃Al(BH₄)

a) Versuchsdurchführung

1,002 g (3,89 mmol) Nbut₄BH₄ wurden mit 520 mg (3,89 mmol) AlCl₃ verrührt und nach Einfrieren auf -196°C mit 18 ml Benzol versetzt. Die Mischung wurde aufgetaut und bei +10°C 20 Minuten gerührt. Beide Feststoffe wandelten sich ohne Gasentwicklung in ein farbloses Öl um. Nach weiterem 2-stündigen Rühren ergab die leichtere Benzolphase keine Hydrid-Aktivität und keinen positiven Al- oder Cl-Nachweis. AlCl₃ selbst löst sich in Benzol! Das Öl wurde wiederholt mit Pentan gewaschen und dann getrocknet. Nach 3 Stunden bei +10°C im Hochvak. erhielten wir eine pulverige, weiße Substanz, die sich weder in Benzol noch in DG merklich löste, sich aber in Benzol wieder in ein Öl verwandelte.

b) Analysen von $\text{Nbut}_4[\text{Cl}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]$:

<u>Al</u>	395	7,66	T(III)	0,77
<u>Cl</u>	248	14,27	AgNO_3	1,43
<u>B</u>	395	7,45	NaOH	0,75
<u>H⁻</u>	"	p=311	V=180 T=298	3,01

$\text{Al}:\text{Cl}:\text{B}:\text{H}^- = 1,00:2,96:0,97:3,91$ gef.

(1,00:3,00:1,00:4,00 ber.).

Analyseneinwaage (ber. aus Al) = 391 mg (0,77 mMol), Abweichung von 395 mg: 1%.

$\text{Nbut}_4[\text{Cl}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]$ -Öl (Benzol):

$\delta^{11}\text{B}^* = +33,5$ ppm (83 Hz) (gut aufgelöstes Quintett)

$\delta^{27}\text{Al} = -103$ ppm

IR: 2467/cm st. und 2409/cm; 2195/cm sch.; 2152/cm m.

$\text{Nbut}_4[\text{Cl}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]$ -Öl (DG):

$\delta^{11}\text{B} = +35,7$ ppm (76 Hz?) (schlecht aufgel. Quintett).

VERSUCH 30: ^{11}B -KMR-Untersuchung von Gemischen aus $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ und NaCl in OÄt_2 und DG

Die Versuche wurden im Kernresonanzmaßstab (1 ml) durchgeführt. Die Proben in OÄt_2 haben wir durch Aufpipettieren der entsprechenden Menge $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ - OÄt_2 -Lösung auf das fest vorgelegte NaCl bei 0°C hergestellt. In gleichzeitig bereiteten Parallelproben wurde eine geeignete (s.u.) Menge DG aufpipettiert und OÄt_2 abgepumpt, ohne daß größere Mengen DG mitabgezogen wurden. In allen Proben blieb NaCl ungelöst zurück, diese Menge wurde nicht bestimmt.

Zusammensetzung der DG-Proben:

$\text{Al}(\text{BH}_4)_3:\text{NaCl}$	NaCl/mMol	$\text{Al}(\text{BH}_4)_3/\text{mMol}$	DG/mMol
1:1	0,079	0,888	0,424
1:2	0,219	0,109	0,589
1:3	0,241	0,080	0,433
1:4	0,397	0,099	0,534

* Manchmal trat ein kleines Dublett durch Zersetzung des Nbut_4^+ in Gegenwart von B-H-Verbindungen bei +14,5 ppm (115 Hz) auf.

Nach der 1.KMR-Messung wurden die Proben 48 Stunden geschüttelt und danach erneut untersucht. Anschließend wurde die 1:4-Probe nach 7,14 und 28 Tagen (bei 25°C) vermessen. Die Lösungen wurden nicht analysiert!

$\text{Al}(\text{BH}_4)_3 + 1 \text{ bis } 4 \text{ NaCl in OÄt}_2$:

$\delta^{11}\text{B} = +35,0 \text{ ppm (82 Hz) } t=0 \text{ bis } t=14 \text{ (unverändertes Quintett)}$

$\text{Al}(\text{BH}_4)_3 + 1 \text{ bis } 4 \text{ NaCl in DG: } t=0$

$\text{Al}:\text{Cl}^{\text{a)}$	breites Sign, $\delta^{11}\text{B}/\text{ppm (F)}^{\text{b)}$	breites Sign, $\delta^{11}\text{B}/\text{ppm (F)}^{\text{b)}$	breites Sign, $\delta^{11}\text{B}/\text{ppm (F)}^{\text{b)}$
1:1	+37,0 (57%)	+23,7 (34%)	-1,8 (9%)
1:2	+36,8 (48%)	+24,3 (43%)	-1,8 (9%)
1:3	+36,7 (47%)	+24,5 (45%)	-1,0 (8%)
1:4	+36,5 (43%)	+24,3 (50%)	-1,1 (7%)

a) $\text{Al}:\text{Cl}$ heißt $\text{Al}(\text{BH}_4)_3:\text{NaCl}$

b) (F) bezeichnet die Flächenanteile der einzelnen Signale am Gesamtflächeninhalt des Spektrums in %.

$\text{Al}(\text{BH}_4)_3 + 1 \text{ bis } 4 \text{ NaCl in DG: } t=2\text{d}$

Signal bei +24,5 ppm etwas größer als bei $t=0$, wobei sich die Flächendifferenz mit größer werdendem NaCl-Anteil vermehrte. Das Signal bei tiefem Feld war fast verschwunden.

$\text{Al}(\text{BH}_4)_3 + 4 \text{ NaCl in DG: } t=7\text{d}$

Signal um +24 ppm als Quartett aufgelöst, weiter stark gewachsen. Nach weiteren 7d war fast ausschließlich das Quartett zu sehen. (Vergl. Spektren in Abb. XXVII, Seite 110).

VERSUCH 31: Darstellung von $\text{Na}[\text{Cl}_2\text{HAL}(\text{BH}_4)]$ in DG

a) Versuchsdurchführung

Auf 555,4 mg (14,67 mmol) NaBH_4 wurden bei -196°C 15,5 ml einer 0,95 M AlCl_2H -Lösung in DG (Versuch 3) aufgefroren. Nach dem Auftauen auf 0°C setzte leichtes Gasen ein. Das NaBH_4 löste sich rasch (!) auf. Nach 15-minütigem Rühren entwickelte sich aus der klaren Lösung 0,12 mmol H_2 ($p=13 \text{ V}=173,7 \text{ T}=300$), jedoch kein B_2H_6 (Hydrolyse). Bei +10°C wurde nun das Lösungsmittel abgezogen; nach 3 Stunden lag eine weiße, klebrige Masse vor, die analysiert wurde. Auffällig war, daß NaBH_4 über

7,5	8,5	9,5	10,5	11,5	12,5	13,5	14,5	15,5
17,2	17,2	17,0	17,0	1 ,8	16,4	16,3	16,0	15,9
0,392	0,363	0,337	0,314	0,296	0,278	0,264	0,250	0,238

16,5	18,0	19,9	21,0	23,0
15,5	15,3	15,0	14,7	14,3
0,226	0,212	0,199	0,187	0,173

VERSUCH 33: Darstellung von $\text{Na}[\text{Cl}_2\text{HAL}(\text{BH}_4)]$ in OÄt_2

559 mg NaBH_4 (14,75 mMol) wurden 10 Minuten mit 11,2 g OÄt_2 zu einer Suspension verrührt und nach Einfrieren auf -196°C langsam mit 17,30 ml einer 0,854 M AlCl_3H -Lösung in Benzol versetzt. Die aufgetaute Suspension ließ keine sichtbare, etwa unter Gasentwicklung ablaufende Reaktion erkennen. Nach einstündigem Rühren bei $10-20^\circ\text{C}$, zuletzt bei 34°C wurden bei 10°C OÄt_2 und Benzol abgepumpt. Es blieben ein Niederschlag und ein Öl zurück. Der Niederschlag wurde im ^{11}B -KMR-Spektrum als NaBH_4 erkannt, das Öl besaß keinen B_2H_6 -Dampfdruck, war aber gegen feuchte Luft sehr hydrolyseempfindlich und entwickelte HCl -Gas. Die chem. Verschiebung im ^{27}Al -KMR-Spektrum war identisch mit der von $\text{AlCl}_3\text{H}\cdot\text{OÄt}_2$. Die Komponenten hatten somit nicht miteinander reagiert.

$\delta^{27}\text{Al} = -112 \text{ ppm}$ (breites, spitzes Signal)

$\delta^{11}\text{B} = +38,8 \text{ ppm}$ (84 Hz) (gut aufgel. Quintett).

VERSUCH 34: Umsetzung von $\text{Na}[\text{Cl}_2\text{HAL}(\text{BH}_4)]$ mit NaBH_4 in DG

18 mg und 27 mg NaBH_4 (0,475 mMol und 0,712 mMol) wurden bei 25°C auf je 0,50 ml einer frisch hergestellten, 0,95 M Lösung von $\text{Na}[\text{Cl}_2\text{HAL}(\text{BH}_4)]$ in DG (0,475 mMol) aufpipettiert. Es trat keine sichtbare Reaktion ein. NaBH_4 blieb auch nach

1-stündigem Schütteln der Proben ungelöst (Sättigungskonz. von NaBH_4 in DG ungefähr 0,80 M/l). Um den Einfluß des NaBH_4 auf die Geschwindigkeit der NaB_2H_7 -Bildung zu prüfen, haben wir die Lösungen ^{11}B -KMR-spektrographisch vermessen.

Zeit/d bei 25°C	$\text{Na}[\text{Cl}_2\text{HA1}(\text{BH}_4)]$ $\text{F}_{\text{B}_2\text{H}_7^-} : \text{F}_{\text{Bor}^a}$	$\text{Na}[\text{Cl}_2\text{HA1}(\text{BH}_4)]$ + 1 NaBH_4 $\text{F}_{\text{B}_2\text{H}_7^-} : \text{F}_{\text{Bor}^a}$	$\text{Na}[\text{Cl}_2\text{HA1}(\text{BH}_4)]$ + 1,5 NaBH_4 $\text{F}_{\text{B}_2\text{H}_7^-} : \text{F}_{\text{Bor}^a}$
0	0:1	0:1	0:1
1	0,1:1	0,3:1	0,3:1
10	1,7:1	2:1	-
20	2:1	3:1 b)	5:1

- a) $\text{F}_{\text{B}_2\text{H}_7^-} : \text{F}_{\text{Bor}} = (\text{NaB}_2\text{H}_7\text{-Signalfläche}) : (\text{Fläche aller Borresonanzsignale abzüglich der Signalfläche, die durch zugesetztes NaBH_4 erzeugt wurde}).$
- b) Zusätzlich hatte sich ein kleines Nonett - sichtbar als Septett - bei +29,3 ppm gebildet.

VERSUCH 35: Darstellung von $\text{Nbut}_4[\text{Cl}_2\text{HA1}(\text{BH}_4)]$

a) Versuchsdurchführung

3,341 g Nbut_4BH_4 (12,98 mmol) wurden bei -196°C eingefroren und dann mit 10 ml Benzol, sowie mit 15,20 ml einer 0,854 M AlCl_2H -Lösung in OÄt_2 (12,98 mmol) versetzt. Nach Auftauen und 15-minütigem Rühren bei 10°C ging der Niederschlag von Nbut_4BH_4 in Lösung, und es setzte sich ein leicht getrübbtes Öl ab. Es entwickelten sich während dieser Zeit 0,2 mmol H_2 . Nach Entfernen von Lösungsmittel -(2 Stunden im Hochvak.)- wurde das Produkt zunächst wachsartig, dann fest. Je einmal wurde mit Benzol und Pentan gewaschen. Die weiße Verbindung besaß keinen merklichen B_2H_6 -Dampfdruck. Im abkondensierten Lösungsmittel wurden nur weniger als 0,1 mmol BH_3 nachgewiesen.

b) Analysen von $\text{Nbut}_4[\text{Cl}_2\text{HAL}(\text{BH}_4)]$:

Al	429,5	11,6	T(III)	1,16
Cl	318,2	17,3	AgNO_3	1,73
B	429,5	11,2	NaOH^3	1,12
H ⁻	"	p=154	V=695,9	T=299,6
				5,75

Al:Cl:B:H⁻ = 1,00:2,02:0,97:4,95 gef.

(1,00:2,00:1,00:5,00 ber.).

Analyseneinwaage (ber. für $\text{Nbut}_4[\text{Cl}_{2,02}\text{AlB}_{0,97}\text{H}_{4,95}]$)
 = 413,2 mg (1,16 mmol); Abweichung 16 mg
 von 429,5 mg, Reinheit 96%.

Das Produkt ist also weitgehend solvutfrei entstanden!

C gef. 48,7% (ber. 53,9%)*
 H gef. 10,8% (ber. 8,8%)
 N gef. 3,2% (ber. 3,9%).

$\text{Nbut}_4[\text{Cl}_2\text{HAL}(\text{BH}_4)]$ -Öl (Benzol):

$\delta^{11}\text{B} = +35,0$ ppm (81 Hz) (mäßig aufgelöstes Quintett)

$\delta^{27}\text{Al} = -106$ ppm (und -86 ppm, breit) (schmales Signal)

IR: 2461/cm st. und 2409/cm st.; 2192/cm st. und
 2151/cm st.; 1829/cm st. breit und spitz.

$\text{Nbut}_4[\text{Cl}_2\text{HAL}(\text{BH}_4)]$ -Öl (DG):

$\delta^{11}\text{B} = +37$ ppm (kleines Quintett).

VERSUCH 36: Darstellung von $\text{Na}[\text{ClH}_2\text{Al}(\text{BH}_4)]$ in DG

a) Versuchsdurchführung

48 ml einer 0,626 M $\text{AlH}_2\text{Cl-OÄt}_2$ -Lösung (30 mmol) wurden bei -20°C langsam mit 43 ml einer 0,698 M NaBH_4 -Lösung in DG (30 mmol) versetzt. Während des halbstündigen Rührens trat keine Gasentwicklung auf. Die nach Abzug des OÄt_2 vorliegende, klare und nicht nach B_2H_6 riechende DG-Lösung wurde bei 10°C im Vakuum eingeeengt, bis nach 2 Stunden ein wachsartiges, weißes Produkt zurückblieb, das kein Lösungsmittel mehr freigab. Das "Wachs" wurde bei -20°C fest. Die mit dem DG abkondensierte Gasmenge war vernachlässigbar klein.

* Auch für frisch umkristallisiertes Nbut_4BH_4 waren die C-, H- und N-Analysen vergleichbar schlecht, was offensichtlich mit der schwierigen Verbrennung von Nbut_4 -Salzen zusammenhängt. Immerhin beweist der zu kleine C-Wert, daß Äther wohl nicht mehr zugegen ist.

b) Analysen vom $\text{Na}[\text{ClH}_2\text{Al}(\text{BH}_4)]$ -DG-Addukt:

Al	368,5	12,75	T(III)	1,28
Cl	313	10,5	AgNO_3	1,05
B	368,5	12,2	NaOH	1,22
H ⁻	"	p=203	V=696,9 T=297,5	7,62

DG-Gehalt (ber. für $\text{NaAlCl}_{0,96}\text{B}_{0,95}\text{H}_{5,95}$) = $(368,5 - 128,5)$ mg
 = 240 mg $\hat{=}$ 1,78 mmol

Al:Cl:B:H⁻:DG = 1,00:0,96:0,95:5,95:1,39 gef.
 (1,00:1,00:1,00:6,00:DG ber.).

$\text{Na}[\text{ClH}_2\text{Al}(\text{BH}_4)]$ in DG:

$\delta^{11}\text{B} = +38,4$ ppm (83 Hz) $t=0$ (sehr gut aufgel. Quintett, leicht übersättigbar)
 = $+38,7$ ppm (82 Hz) $t=20$ (gut bis mäßig aufgel. Quintett) und $+24,7$ ppm (breites Signal)

$\delta^{27}\text{Al} = -116$ ppm (breites, stumpfes Signal)

IR: 2415/cm st. und 2390/cm st.; 2220/cm m. und 2160/cm m.; 1795/cm sst. sehr breite Bande.

VERSUCH 37: Leitfähigkeitstiteration von AlClH_2 mit NaBH_4 in DG

34 ml einer 0,206 M AlClH_2 -Lösung in DG (7,00 mmol) wurden im Leitfähigkeitsmeßgefäß vorgelegt und bei 25°C mit einer 0,870 M NaBH_4 -DG-Lösung titriert. Die sich etwas eintrübende Lösung gaste bei jedem Zusatz von Boranat. Die Messung erfolgte jeweils nach Ende der Gasentwicklung.

Meßdaten:

NaBH_4 -Lsg/ml	0,0	0,5	1,0	1,5
$\text{L/S} \cdot 10^{-4}$	4,0	4,7	6,1	7,6
Molenbruch v. AlClH_2	1,000	0,941	0,890	0,842

2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0
9,1	11,0	13,4	14,9	17,1	18,9	19,8	21,4	23,1
0,802	0,763	0,729	0,694	0,668	0,641	0,616	0,595	0,574

6,5	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0	9,5	10,0	11,0
24,2	24,8	25,6	26,0	25,9	25,9	25,6	25,9	25,6
0,553	0,535	0,517	0,499	0,486	0,472	0,459	0,446	0,423

12,0	13,0	14,0	15,0	16,0	18,0	20,0
25,2	24,9	24,3	24,0	23,2	22,8	22,0
0,402	0,383	0,365	0,349	0,335	0,309	0,287

VERSUCH 38: Darstellung von $\text{Nbut}_4[\text{ClH}_2\text{Al}(\text{BH}_4)]$

a) Versuchsdurchführung

Auf 4,076 g (15,84 mmol) Nbut_4BH_4 wurden bei -196°C 10 ml Benzol, dann 25,30 ml einer 0,626 M $\text{AlH}_2\text{Cl}-\text{OÄt}_2$ -Lösung aufpipettiert. Nach Auftauen auf 10°C wurden noch 30 ml Benzol zugegeben. Innerhalb von 30-minütigem Rühren entstand kein H_2 oder B_2H_6 , wohl aber bildete sich eine schwere ölige Phase. Von ihr wurde die Hauptmenge Lösungsmittel abpipettiert und das Öl anschließend 3 Stunden im Hochvak. bei 10°C getrocknet. Es blieb ein weißer Feststoff zurück, der keinen wesentlichen Dampfdruck besaß. Das abkondensierte Lösungsmittel war nicht hydridaktiv. Beim Erhitzen zerfloß das Produkt ab ungefähr 30°C und begann bald darauf zu gasen. In Benzol wandelte es sich wieder in ein Öl um.

b) Analysen von $\text{Nbut}_4[\text{ClH}_2\text{Al}(\text{BH}_4)]$:

Al	402,5	12,8	T(III)	1,28
Cl	515,9	15,4	AgNO_3	1,54
B	402,5	12,0	NaOH	1,20
H^-	"	p=195	V=296,9 T=299,3	7,30

$\text{Al}:\text{Cl}:\text{B}:\text{H}^- = 1,00:0,95:0,95:5,70$ gef.

(1,00:1,00:1,00:6,00 ber.).

Analyseneinwaage (ber. für $\text{Nbut}_4\text{AlCl}_{0,95}\text{B}_{0,95}\text{H}_{5,70}$) =

407,4 mg (1,28 mmol); Abweichung 4,9 mg von 402,5 mg.

Die Verbindung ist also fast solvathfrei; Reinheit 99%.

$\text{Nbut}_4[\text{ClH}_2\text{Al}(\text{BH}_4)]$ -Öl (Benzol):

$\delta^{11}\text{B} = +37,2$ ppm (81 Hz) (gut aufgelöstes Quintett)
 $\delta^{27}\text{Al} = -115$ ppm (breites, stumpfes Signal)

IR: 2452/cm st. und 2405/cm st.; 2200/cm st. mit 2 Schultern; 1843/cm st. mit sehr hoher Schulter bei 1810/cm.

VERSUCH 39: Darstellung von $\text{Na}[\text{H}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]$ in DG

a) Versuchsdurchführung

In 25 ml einer 0,272 M NaAlH_4 -DG-Lösung (6,80 mmol) wurden bei 0°C 3,40 mmol B_2H_6 eingebracht. Zur Beschleunigung des Vorganges wurde das Diboran hin und wieder auf die Lösung aufgefroren. Die gesamte B_2H_6 -Menge war nach insgesamt 2 Stunden aufgenommen. Es bildete sich kein Wasserstoff, und die Lösung blieb klar. Das Lösungsmittel wurde bei 0°C in 3 Stunden abgezogen. Im Kondensat war kein BH_3 nachzuweisen. Als Rückstand verblieb ein farbloses, hochviskoses Öl, welches sich bei -20°C langsam verfestigte, bei Raumtemperatur aber wieder ölig wurde. Die Substanz roch nicht nach Diboran.

b) Analysen des $\text{Na}[\text{H}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]$ -Öls:

<u>Al</u>	36,5	1,80	T(III)	0,18
<u>B</u>	111	4,35	NaOH	0,44
<u>H⁻</u>	36,5	p=326	V=699,5	T=300
				1,22

DG-Gehalt (ber. für $\text{NaAlB}_{0,94}\text{H}_{6,8}$) = $(36,5 - 8,1) = 28,4 \text{ mg}$
 $\approx 0,21 \text{ mmol DG}$

Al:B:H⁻:DG = 1,00:0,94:6,8:1,2 gef.

(1,00:1,00:7,00:DG ber.).

1. C	gef. 32,2%*	(ber. 35,6% für 1:1-DG-Addukt)	
H	gef. 8,0%	(ber. 10,4% " " ")	
2. C	gef. 25,0%*	(ber. 35,6% " " ")	
H	gef. 7,8%	(ber. 10,4% " " ")	

(Beide C-, H-Analysen stammen von der gleichen Substanz).

$\text{Na}[\text{H}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]$ in DG:

$\delta^{11}\text{B} = +41,6 \text{ ppm}$ (81 Hz) t=30 (gut aufg. Quintett)
 $= +42,5 \text{ ppm}$ (82 Hz) t=20 (gut aufgel. Quintett,
 $(\text{AlH}_3)_n$ ausgefallen)

$\delta^{27}\text{Al} = -101 \text{ ppm}$ (sehr breites Signal)

IR: 2235/cm st. breit mit Schulter bei 2360/cm m.;
 1765 st. breit mit Schulter bei 1675/cm m.

* Schwierigkeiten bei der Einwaage und Hydrolyseeffekte können diese hohen Differenzen verursachen.

VERSUCH 40: Umsetzung von NaBH_4 mit AlH_3 in DG

a) Versuchsdurchführung

1. Umsetzung 1:1 : Auf 153,0 mg NaBH_4 (4,05 mMol) wurden bei -196°C 17,6 ml einer 0,23 M AlH_3 -Lösung in DG und OÄt_2 aufpipettiert und nach dem Auftauen bei -10° bis 0°C miteinander verrührt. Dabei wurde gleichzeitig der Diäthyl-äther abgezogen. Die nach 30 Minuten vom OÄt_2 befreite Lösung, in der alles NaBH_4 gelöst war, trübte sich langsam ein. Der sich vermehrende Niederschlag fiel bei 20°C in wägbaren Mengen an; in ihm wurde das $\text{Al}:\text{H}^-$ -Verhältnis zu 1,0:3,1 bestimmt, d.h. AlH_3 fiel polymer aus.

2. Umsetzung 1:n : Im KMR-Maßstab (1ml) wurden Lösungen aus AlH_3 in DG (s.o.) und NaBH_4 (0,80M) in DG in den Molverhältnissen 1:1, 1:2 und 1:3 vermischt und sofort ^{11}B -KMR-spektrographisch untersucht.

b) Analysen vom abgefritteten Feststoff (AlH_3):

Al	-	3,32	T(III)		0,33
H ⁻	"	p=108	V=175,6	T=296,6	1,02
<u>Al:H⁻ = 1,00:3,10 gef. (1,00:3,00 ber.).</u>					

$\text{AlH}_3 + \text{NaBH}_4$ (1:1) :

$\delta^{11}\text{B}$	= +41,6 ppm (82 Hz)	(gut aufgel. Quintett)
$\delta^{27}\text{Al}$	?	(nicht lokalisierbar, sehr klein und sehr breit)

IR: 2292/cm st. und 2233/cm st. mit breiter Schulter bei 2390 m.; 1765/cm st. breit und 1712/cm st. br.).

$\text{AlH}_3:\text{NaBH}_4$	(1:1):	$\delta^{11}\text{B}$ = +41,3 ppm (83 Hz)	(Quintett)
" "	(1:2):	= +41,5 ppm (81 Hz)	"
" "	(1:3):	= -	"
" "	(1:4):	= +41,6 ppm (82 Hz)	"

VERSUCH 41: Leitfähigkeitstitation von AlH_3 mit NaBH_4 in DG

30 ml einer 0,166 M AlH_3 -DG-Lösung (4,98 mMol) wurden mit einer 0,870 M NaBH_4 -DG-Lösung bei 25°C titriert. Die Lösung trübte sich dabei ein wenig ein, Gasentwicklung konnte erst gegen Ende der Titration beobachtet werden. Nach der jeweiligen NaBH_4 -Zugabe wurde ungefähr 1 Minute bis zur Messung gewartet.

Meßdaten:	NaBH ₄ -Lsg/ml	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
	L/S · 10 ⁻⁴	0,27	1,8	3,5	5,1	6,5	7,8
	Molenbruch v. AlH ₃	1,00	0,92	0,85	0,79	0,74	0,70

3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0
10,0	11,3	11,9	13,2	13,9	14,1	14,2	14,4	14,6	15,3
0,62	0,59	0,56	0,53	0,51	0,49	0,47	0,45	0,43	0,42

9,0	9,5	10,0	11,0	12,0	13,0	14,0	16,0	18,0	20,8
15,2	15,4	15,4	15,5	15,4	15,4	15,4	15,4	15,4	15,4
0,39	0,38	0,36	0,34	0,32	0,31	0,29	0,26	0,24	0,22

VERSUCH 42: Darstellung von Nbut₄[H₃Al(BH₄)]

a) Versuchsdurchführung

1,877 g (6,88 mMol) Nbut₄AlH₄ wurden in 10 ml Benzol suspendiert. Dann rührten wir 3,44 mMol B₂H₆ bei 10°C ein. Durch mehrmaliges Aufkondensieren des Diborans wurde seine Absorption beschleunigt. Nach 2 Stunden war die Aufnahme beendet, ohne daß sich H₂ gebildet hätte. Das Benzol wurde abgepumpt und die zurückgebliebene öligwachsartige, weiße, geruchslose Substanz analysiert. Sie wurde bei -20°C fest.

b) Analysen von Nbut₄[H₃Al(BH₄)]:

Al	378,4	12,9	T(III)	1,29
B	"	12,3	NaOH	1,23
H ⁺	"	p=228	V=697,5	T=298

Al:B:H⁺ = 1,00:0,95:6,64 gef.

(1,00:1,00:7,00 ber.).

Analyseneinwaage (ber. für Nbut₄AlB_{0,95}H_{6,64}) = 369,8 mg (1,29 mMol); Abweichung von 378,4 mg: 8,6 mg.

Die Verbindung ist also weitgehend frei von Lösungsmittel. (Reinheit 96%).

$\delta^{11}\text{B} = +35,2 \text{ ppm} \quad (88 \text{ Hz}) \quad \underline{t=0} \quad (\text{gut aufgelöstes Quintett})$
 $+24,9 \text{ ppm} \quad (103 \text{ Hz}) \quad \quad \quad (\text{Quartett, kaum sichtbar})$
 $= +25,4 \text{ ppm} \quad - \quad \underline{t=20} \quad (\text{nicht aufgel. breites Signal})$
 $+30,0 \text{ ppm} \quad (32 \text{ Hz}) \quad \quad \quad (\text{mäßig aufgel. Nonett; } 1/4 \text{ der Fläche des nichtaufgel. Signals bei } 25,4 \text{ ppm})$

$\delta^{27}\text{Al} = -93 \text{ ppm}$ und -113 ppm (mäßig breites und kleines
schmales Sign.Flächenver-
hältnis 10:1)

IR: $2468/\text{cm st.}$ und $2410/\text{cm st.}$; 2142 st. mit Schulter.

$\text{Na}[\text{Cl}_2\text{Al}(\text{BH}_4)_2] + \text{NaBH}_4 \text{ in DG (1:1)}$

$\delta^{11}\text{B} = +35,2 \text{ ppm}$	(86 Hz)	<u>t=0</u>	(gut aufgel.Quintett)
$+25,0 \text{ ppm}$	(100 Hz)		(schlecht aufgel.Quartett, Fläche zum $35,2\text{ppm}$ -Quint.= 1,0:2,7)
$+42,6 \text{ ppm}$	(80 Hz)		(gut aufgel.Quintett)
= wie oben		<u>t=1,5</u>	(ersten beiden Signalflä- chen wie 1,5:1,0)
$+25,2 \text{ ppm}$		<u>t=20</u>	(schlecht aufgel.Quartett)
$+42 \text{ ppm}$			(nicht aufgel.breites Sign. Fläche $1/4$ vom Quartett).

VERSUCH 44: Darstellung von $\text{Nbut}_4[\text{Cl}_2\text{Al}(\text{BH}_4)_2]$

a) Versuchsdurchführung

In eine Mischung von $2,390 \text{ g Nbut}_4[\text{Cl}_2\text{Al}(\text{BH}_4)]$ in 10 ml Ben-
 zol (6,71 mMol) wurden bei 5°C $7,23 \text{ mMol B}_2\text{H}_6$ eingerührt.
Nach 2 Stunden wurde das nicht aufgenommene Diboran über zwei
Kühlfallen (-78°C) zum Auffangen des Benzols in einen Meß-
kolben überführt und bestimmt: $3,90 \text{ mMol (p=114 V=638,8 und}$
 T=301) . $3,33 \text{ mMol B}_2\text{H}_6$ wurden also aufgenommen. Es hatte sich
ein Öl abgesetzt; das überstehende Benzol war frei von Chlorid
und nicht hydridaktiv. Die Ölphase wurde abgetrennt und zwei-
mal mit Benzol gewaschen, dann im Vakuum 1 Stunde bei 10°C ge-
trocknet. Der wachsartige Rückstand roch nur wenig nach B_2H_6 .

b) Analysen von $\text{Nbut}_4[\text{Cl}_2\text{Al}(\text{BH}_4)_2]$:

Al	401,5	10,5	T(III)	1,05
Cl	299,0	16,4	AgNO_3	1,64
B	401,5	20,8	NaOH	2,08
H^-	"	p=227	V=697,5	T=300,5
				8,44

Analyseneinwaage (ber.für $\text{Nbut}_4\text{AlCl}_2, 10\text{H}_8, 04\text{B}_1, 98$) = 393 mg
($1,05 \text{ mMol}$); Abweichung von $401,5$: $8,5 \text{ mg}$.

Die Verbindung ist also weitgehend Lösungsmittel-frei.

C	gef. $45,2\%$	(ber. $52,0\%$)
H	gef. $9,9\%$	(ber. $12,0\%$)
N	gef. $3,1\%$	(ber. $3,8\%$)

Nbut₄[Cl₂Al(BH₄)₂]-Öl (Benzol):

$\delta^{11}\text{B} = +34,5 \text{ ppm}$ (84 Hz) $\underline{t=0}$ (mäßig-gut aufgel. Quint.)
 $= +35,1 \text{ ppm}$ (85 Hz) $\underline{t=1,5}$ (Quintett wie oben)
 $= +24,5 \text{ ppm}$ (breites Sign. von 1/5 der Quintettfläche)

$\delta^{27}\text{Al} = -92 \text{ ppm}$ (mäßig breit, kleines Nebensignal bei -112)

IR: 2468/cm st. und 2409/cm st.; 2152/cm st. mit Schulter bei 2195/cm m.

VERSUCH 45: Darstellung von Na[ClAl(BH₄)₂] in DG

a) Versuchsdurchführung

13 ml einer frisch hergestellten 0,716 M Na[H₂ClAl(BH₄)₂]-DG-Lösung (9,30 mmol) wurden bei 0°C mit 4,65 mmol B₂H₆ versetzt. Innerhalb von 2 Stunden verschwand alles B₂H₆ aus dem Gasraum. Während der Reaktion wurden 0,176 mmol H₂ frei. Es resultierte eine klare, farblose Lösung, die nur sehr schwach nach B₂H₆ roch. Das Lösungsmittel haben wir in 3 Stunden bei 10°C (in einem anderen Versuch 5 Stunden bei 0°C) abgepumpt. Das Kondensat enthielt keine nennenswerten Gasmengen. Das feste weiße Na[ClAl(BH₄)₂]-DG-Addukt begann ab 35-40°C langsam unter Gasentwicklung zu erweichen.

b) Analysen des Na[ClAl(BH₄)₂]-DG-Adduktes:

Al	360	12,3	T(III)	1,36
Cl	336	11,0	AgNO ₃	1,10
B	360	23,4	NaOH	2,34
H ⁻	"	p=281	V=698,5	T=296,8
				10,6

DG-Gehalt (ber. für NaAlCl_{0,96}B_{1,89}H_{8,62}) = (360-111) mg
 $= 249 \text{ mg} \approx 1,85 \text{ mmol DG.}$

$\underline{\text{Al:Cl:B:H}^-:\text{DG} = 1,00:0,96:1,89:8,62:1,52 \text{ gef.}}$
 (1,00:1,00:2,00:9,00:DG ber.).

Na[ClAl(BH₄)₂] in DG:

$\delta^{11}\text{B} = +33,8 \text{ ppm}$ (84 Hz) $\underline{t=0}$ (gut aufgel. Quintett)
 $+25,6 \text{ ppm}$ (breites Sign. mit 1/10 der Quintettfläche)
 $= +34,5 \text{ ppm}$ (-) $\underline{t=20}$ (flaches nicht aufgel. Signal)
 $+25,1 \text{ ppm}$ (schlecht aufgel. Quart., 2,5 mal so groß wie das andere Signal).

$\delta^{27}\text{Al} = -79 \text{ ppm}$ (Sign. mit Schulter zu tiefem Feld, schlecht zu messen)

IR: 2452/cm st. und 2402/cm st.; 2152/cm st. mit Schulter bei 2220/cm st.; 1836/cm st. breit.

VERSUCH 46: Darstellung von $\text{Nbut}_4[\text{ClAl}(\text{BH}_4)_2]$

a) Versuchsdurchführung

1,509 g $\text{Nbut}_4[\text{H}_2\text{ClAl}(\text{BH}_4)]$ (4,69 mmol) wurden mit etwa 10 ml Benzol gemischt und anschließend bei 10°C unter Rühren mit 2,35 mmol B_2H_6 umgesetzt. Zur Beschleunigung der B_2H_6 -Aufnahme wurde das Reaktionsgefäß hin und wieder auf -196°C eingefroren. Nach 1,5 Stunden war das Diboran vollständig aufgenommen worden, die dabei insgesamt entwickelte Wasserstoffmenge betrug 0,22 mmol H_2 . Das Benzol wurde von der gebildeten klaren Ölphase abpipettiert; es enthielt weder Cl^- noch aktives Hydrid. Nach zweimaligem Waschen des Öls mit Benzol wurde es 4 Stunden bei 5°C getrocknet. Dabei war keine Gasentwicklung zu beobachten. Das feste bis wachsartige, weiße $\text{Nbut}_4[\text{ClAl}(\text{BH}_4)_2]$ roch nicht nach Diboran. Beim Erhitzen auf über 40°C begann es sich unter Gasentwicklung zu zersetzen.

b) Analysen von $\text{Nbut}_4[\text{HClAl}(\text{BH}_4)_2]$:

Al	271	7,55	T(III)	0,76
Cl	351	9,35	AgNO_3	0,94
B	271	14,70	NaOH	1,47
H^-	"	p=171	V=696,3 T=296,5	6,45

$\text{Al}:\text{Cl}:\text{B}:\text{H}^- = 1,00:0,95:1,93:8,48$ gef.

(1,00:1,00:2,00:9,00 ber.).

Analyseneinwaage (ber. für $\text{Nbut}_4\text{AlCl}_{0,95}\text{B}_{1,93}\text{H}_{8,48}$)
 = 252 mg (0,76 mmol); Abweichung von 271 mg: 19 mg, 7%,
 dieser relativ hohe Wert könnte möglicherweise durch
 vom Komplex festgehaltenes Benzol hervorgerufen werden.

$\text{Nbut}_4[\text{ClAl}(\text{BH}_4)_2]\text{-Öl}$ (Benzol):

$\delta^{11}\text{B} = +34,5 \text{ ppm}$ (82 Hz) (schlecht aufgel. Quintett)
 $\delta^{27}\text{Al} = -75 \text{ ppm}$ (halbbreites Sign.)

IR: 2467/cm st. und 2409/cm st.; 1960/cm sch.;
 1816/cm m. breit mit Schulter zu hohen Wellenzahlen.

VERSUCH 47: Darstellung von $\text{Na}[\text{H}_2\text{Al}(\text{BH}_4)_2]$ in DG

a) Versuchsdurchführung

In 25 ml einer 0,44 M NaAlH_4 -DG-Lösung (6,80 mmol) wurden bei 0°C 6,80 mmol B_2H_6 innerhalb von 3 Stunden eingerührt. H_2 entwickelte sich nicht; die Lösung selbst war schwach getrübt, sie wurde bei 5°C 3 Stunden im Hochvak. vom DG befreit. Dabei verlor sie weder H_2 noch B_2H_6 . Das verbliebene weiße, klebrige "Wachs" $\text{Na}[\text{H}_2\text{Al}(\text{BH}_4)_2] \cdot 0,9 \text{ DG}$ roch kaum nach B_2H_6 ; es erstarrte langsam bei -20°C.

b) Analysen des $\text{Na}[\text{H}_2\text{Al}(\text{BH}_4)_2]$ -DG-Adduktes:

Al	128,5	6,25	T(III)	0,63
B	"	11,95	NaOH	1,20
H ⁻	"	p=162	V=696,1	T=297,5
				6,10

DG-Gehalt (ber. für $\text{NaAlB}_{1,90}\text{H}_{9,70}$) = (128,5-50,6) mg
= 77,9 mg $\hat{=}$ 0,58 mmol DG.

Al:B:H⁻:DG = 1,00:1,90:2,70:0,9 gef.

(1,00:2,00:10,00:DG ber.).

C gef. 33,3% (ber. 33,2% für $\text{Na}[\text{H}_2\text{Al}(\text{BH}_4)_2] \cdot 1 \text{ DG}$)
H gef. 8,9% (ber. 11,0% für ")

$\text{Na}[\text{H}_2\text{Al}(\text{BH}_4)_2]$ in DG:

$\delta^{11}\text{B} = +38,3 \text{ ppm}$ (83 Hz) $\frac{t=0}{t=20}$ (gut aufgel. Quintett)
= +38 ppm (breit, unaufgel. Sign.)
 $\delta^{27}\text{Al} = -80 \text{ ppm}$ (sehr breites Signal)

IR: 2410/cm st. halbbreit mit Schultern; 2288/cm st.;
2215/cm st. und 2172/cm st.; 1803/cm st. breit.

VERSUCH 48: Darstellung von $\text{Nbut}_4[\text{H}_2\text{Al}(\text{BH}_4)_2]$

a) Versuchsdurchführung

2,453 g $\text{Nbut}_4\text{AlH}_4$ (8,98 mmol), mit 10 ml Benzol vermischt, wurden unter Rühren mit 8,98 mmol B_2H_6 bei 5-10°C umgesetzt. Nach mehrmaligem Aufkondensieren des B_2H_6 auf die Benzolmischung war nach 3,5 Stunden alles Diboran absorbiert. Das vorliegende zähflüssige $\text{Nbut}_4\text{AlH}_4$ -Öl wurde bei diesem Vorgang dünnflüssiger; H_2 entwickelte sich nicht. Die Benzolphase wurde abpipettiert, das Öl mit Benzol nachgewaschen und danach bei 10°C im Hochvak. vom restlichen Benzol befreit. Das zurückgebliebene Produkt war ölig bis wachsartig. Es verfestigte sich bei -20°C und schied ab +60°C einen Al-Spiegel ab. Aus der feh-

lenden Hydridaktivität des abkondensierten Benzols konnte auf den nur minimalen B_2H_6 -Dampfdruck des gebildeten $Nbut_4[H_2Al(BH_4)_2]$ geschlossen werden, die Verbindung roch auch nicht nach Diboran.

b) Analysen von $Nbut_4[H_2Al(BH_4)_2]$:

Al	360	11,7	T(III)	1,17
B	"	22,4	NaOH	2,24
H ⁻	"	p=302	V=699 T=299	11,3

$Al:B:H^- = 1,00:1,92:9,66$ gef. (1,00:2,00:10,00 ber.).

Analyseneinwaage (ber. für $Nbut_4AlB_{1,92}H_{9,66}$) = 351 mg
(1,17 mMol); Abweichung von 360 mg: 9 mg, Reinheit 98%.

$Nbut_4[H_2Al(BH_4)_2]$ -Öl (Benzol):

$\delta^{11}B = +37,9$ ppm (84 Hz) (gut aufgel. Quintett)
 $\delta^{27}Al = -107$ ppm (breites, stumpfes Sign.)

IR: 2300/cm m.st. und 2255/cm st. Schulter b. 2360/cm;
1768/cm st. sehr breit und 1697/cm st. sehr breit.

VERSUCH 49: Darstellung von $Na[ClAl(BH_4)_3]$ in DG

a) Versuchsdurchführung

In 13 ml einer 0,716 M $Na[H_2ClAl(BH_4)]$ -DG-Lösung (9,30 mMol) wurden bei 0°C 9,30 mMol gasförmiges B_2H_6 eingerührt. In 4 Stunden hatten sich 0,54 mMol H_2 gebildet, und 0,26 mMol Diboran waren auch nach dieser Zeit noch nicht aufgenommen worden. Die klare, farblose Lösung roch stark nach B_2H_6 . Sie wurde 5 Stunden bei 0°C von DG befreit; dabei war keine H_2 -, wohl aber eine geringe B_2H_6 -Abgabe zu verzeichnen (nach Hydrolyse: ungefähr 0,10 mMol). Das feste, trockene, weiße $Na[ClAl(BH_4)_3]$ -DG-Addukt roch wie die Lösung stark nach Diboran. Es zersetzte sich, ohne zu schmelzen, langsam bei Raumtemperatur unter Abgabe von B_2H_6 .

b) Analysen vom $Na[ClAl(BH_4)_3]$ -DG-Addukt:

Al	440	15,03	T(III)	1,50
Cl	524	16,0	$AgNO_3$	1,60
B	440	42,9	NaOH	4,29
H ⁻	"	p=263	V=1187 T=300	16,7

DG-Gehalt (ber. für $NaAlCl_{0,96}B_{2,86}H_{11,1}$) = (440-190) mg
= 250 mg $\approx$ 1,86 mMol DG.

$Al:Cl:B:H^-:DG = 1,00:0,96:2,86:11,1:1,24$ gef.

(1,00:1,00:3,00:12,00:DG ber.).

einmal mit Benzol gewaschen wurde. Nach 3-stündigem Abpumpen von restlichem Lösungsmittel blieb ein weißes, fast geruchloses "Wachs" der ungefähren Zusammensetzung $\text{Nbut}_4[\text{HAL}(\text{BH}_4)_3]$ zurück, welches erst nach mehreren Tagen bei -20°C fest wurde.

b) Analysen von $\text{Nbut}_4[\text{HAl}(\text{BH}_4)_3]$:

A1	130	3,99	T(III)	0,40
B	"	11,50	NaOH	1,15
H-	"	p=134	V=696 T=299	5,00

$$\underline{\text{Al}:\text{B}:\text{H}^- = 1,00:2,88:12,5} \quad \text{gef. (1,00:3,00:13,00 ber.)}$$

Analyseneinwaage (ber. für $\text{Nbut}_4\text{AlB}_{2,88}\text{H}_{12,5}$) = 125 mg
(0,40 mmol); Abweichung von 130 mg: 5 mg, Reinheit 96%.

$$\text{Nbut}_4[\text{HAl}(\text{BH}_4)_3] \cdot \text{Öl} \quad (\text{Benzol}):$$

$\delta^{11}\text{B} = +36,8 \text{ ppm}$ (81 Hz) (viskositätsbedingte schlechte Auflösung dieses Quintetts)

$\delta^{27}\text{Al} = -81 \text{ ppm}$ (breites, stumpfes Signal)

IR: 2433/cm st. und 2400/cm st.; 2390/cm sch.; 2220/cm m. und 2142/cm m.-st.; 1835/cm st. unsymm. breit, Schultern zu kleineren Wellenzahlen).

VERSUCH 53: Darstellung von $\text{Na}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$ in DG

a) Versuchsdurchführung

In 7,00 ml einer 0,44 M NaAlH₄-DG-Lösung (3,08 mmol) wurden innerhalb von 3 Stunden bei 0°C 6,16 mmol B₂H₆ eingeührt. Die Diboranaufnahme erfolgte fast quantitativ, dabei bildeten sich 0,33 mmol H₂. Aus der klaren Lösung, die stark nach B₂H₆ roch, wurde innerhalb von 3 Stunden das Lösungsmittel im Hochvak. abgezogen. Es blieb ein klebriges "Wachs" zurück, das schon bei leichtem Erwärmen zunehmend Diboran freisetzte. Mit Abzug des Lösungsmittels freigewordene Gase: kein H₂, 0,02 mmol B₂H₆.

b) Analysen des $\text{Na}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$ -DG-Adduktes:

Al	222,3	6,31	T(III)	0,63
B	"	24,5	NaOH	2,45
H ⁻	"	p=258	V=698 T=298	9,70

DG-Gehalt (ber. für $\text{NaAlB}_{3,90}\text{H}_{15,4}$) = (222,3-67,7) mg
 $\hat{=}$ 1,15 mmol DG.

$$\underline{\text{Al}:\text{B}:\text{H}^-:\text{DG} = 1,00:3,90:15,4:1,83 \text{ gef.}}$$

(1,00:4,00:16,00:DG ber.).

C gef. 37,0% (ber. 38,0% für $\text{NaAlB}_4\text{H}_{12} \cdot 2\text{DG}$)
H gef. 10,0% (ber. 11,6% " " " $\text{NaAlB}_4\text{H}_{12} \cdot 2\text{DG}$)

$\text{Na}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$ in DG:

$\delta^{11}\text{B} = +33,9 \text{ ppm}$ (86 Hz) $\frac{t=0}{t=20}$ (gut aufgel. Quintett)
 $= +33,8 \text{ ppm}$ (84 Hz) " " " " " " " "

$\delta^{27}\text{Al} = -45 \text{ ppm}$ (halbbreites Signal)

IR: 2470/cm st. und 2408/cm st.; 2238/cm st und
 2145/cm st.; (1967/cm sch.; 1829/cm sch. breit).

VERSUCH 54: Darstellung von $\text{Nbut}_4[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$

a) Versuchsdurchführung

1,396 g $\text{Nbut}_4\text{AlH}_4$ (5,10 mMol) wurden mit 7 ml Benzol vermischt und mit 10,20 mMol B_2H_6 bei 5°C versetzt. Innerhalb von 4 Stunden war bei starkem Rühren alles Diboran aufgenommen und waren 0,1 mMol H_2 entstanden. Ein leichte Trübung während der B_2H_6 -Aufnahme verschwand gegen Ende der Reaktion wieder. Das sich unter der von Hydridaktivität freien Benzolphase befindende Öl wurde nach Abtrennen des Lösungsmittels einmal mit Benzol gewaschen und dann 3 Stunden bei 10°C im Hochvak. getrocknet: entwickelte B_2H_6 -Menge 0,1 mMol, kein H_2 . Es blieb ein hochviskoses, klebriges Öl zurück, das bei -20°C langsam erstarrte, ohne zu kristallisieren. Ab 50°C begann sich die nur wenig nach Diboran riechende Verbindung unter Bildung eines Al-Spiegels zu zersetzen.

b) Analysen von $\text{Nbut}_4[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$:

Al	251	7,75	T(III)	0,78
B	"	30,53	NaOH	3,05
H ⁻	"	p=324	V=700 T=299,5	12,1

$\text{Al}:\text{B}:\text{H}^- = 1,00:3,91:15,5$ gef. (1,00:4,00:16,00 ber.).

Analyseneinwaage (ber. für $\text{Nbut}_4\text{AlB}_{3,91}\text{H}_{15,5}$) = 255 mg
 (0,78 mMol); Abweichung von 251 mg: 4 mg, Reinheit 98%.

$\text{Nbut}_4[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$ -Öl (Benzol):

$\delta^{11}\text{B} = +36,2 \text{ ppm}$ (86 Hz) (gut aufgel. Quintett)
 $\delta^{27}\text{Al} = -60 \text{ ppm}$ (breites, spitzes Sign.)

IR: 2465/cm st. und 2404/cm st.; 2295/cm sch.; 2140/cm st und 2220/cm sch.; 1850/cm m. breit mit Schulter.

VERSUCH 55: Darstellung von $\text{Li}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$ in DG

a) Versuchsdurchführung

5 ml einer 0,950 M LiAlH_4 -Lösung (4,75 mMol) in DG wurden bei 0°C mit 9,50 mMol Diboran unter Rühren umgesetzt. Nach 2 Stunden war alles B_2H_6 ohne Wasserstoffentwicklung aufgenommen worden. Beim 3,5-stündigen Abziehen des Lösungsmittels bei $10-20^\circ\text{C}$ spalteten sich 0,17 mMol B_2H_6 ab (durch Hydrolyse bestimmt). Der ölige, farblose Rückstand wurde analysiert. Er roch nur schwach nach Diboran.

b) Analysen vom $\text{Li}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$ -DG-Addukt:

Al	63,2	1,70	T(III)	0,17
B	"	6,52	NaOH	0,65
H ⁻	"	p=274	V=179 T=297	2,65

DG-Gehalt (ber. für $\text{LiAlB}_{3,82}\text{H}_{15,6}$) = $(63,2-47,3)$ mg
 $\hat{=}$ 0,35 mMol DG.

Al:B:H⁻:DG = 1,00:3,82:15,6:2,06 gef.

(1,00:4,00:16,00:DG ber.).

$\text{Li}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$ in DG:

$\delta^{11}\text{B} = +33,9$ ppm (86 Hz) (gut aufgelöstes Quintett)

$\delta^{27}\text{Al} = -52$ ppm (halbbreites Signal).

CVII. B_2H_7^- -SALZE UND ANALOGE VERBINDUNGEN

VERSUCH 56: Darstellung von NaB_2H_7 in DG (in THF s. Versuch 80)

a) Versuchsdurchführung

25 ml einer 0,516 M NaBH_4 -Lösung (12,9 mMol) in DG wurden innerhalb von 3 Stunden bei 10°C mit 6,45 mMol B_2H_6 umgesetzt. Die Diboranaufnahme erfolgte innerhalb der ersten Stunde sehr rasch zu ungefähr 90 Mol%. 0,19 mMol B_2H_6 wurden nicht aufgenommen, blieben also im Gleichgewicht mit der Lösung in der Gasphase. Die Umsetzung lief demzufolge zu 97 Mol% ab. Von der stark nach Diboran riechenden Lösung wurde ein Teil eingengt, ein anderer Teil ^{11}B -KMR-spektrographisch in Abhängigkeit von

der Zeit bei +25°C und bei -20°C beobachtet. Bei -20°C fällt im Gegensatz zu einer gleichkonzentrierten NaBH₄-Lösung kein NaBH₄ aus. Beim Einengen der Diboranat-Lösung bei 0°C entstand zwischenzeitlich ein dickflüssiges Öl, anschließend ein weißes Festprodukt. Die Ölphase wurde ¹¹B-KMR-spektrographisch vermessen. Aus der noch feuchten Substanz, die gegen Ende des Lösungsmittelabzuges verblieb, spaltete sich verstärkt Diboran ab. Insgesamt wurden 6,20 mMol B₂H₆ durch Hydrolyse im Kondensat nachgewiesen. Die H₂-Entwicklung aus der Lösung war vernachlässigbar. Die Analyse des erhaltenen Festproduktes ergab NaBH₄ · 1DG.

b) Analysen des Festproduktes:

B 212 12,02 NaOH 1,20
H- " p=126 V=695,5 T=298,8 4,72

DG-Gehalt (ber. für NaBH_{3,93}) = (212-45) mg ≅ 1,24 mMol DG.

B:H⁻:DG = 1,00:3,93:1,03 gef. (1,00:4,00:1,00 ber. für NaBH₄ · 1DG).

Bei 0°C isolierter Feststoff:

δ¹¹B = +41,9 ppm (82 Hz) (gut aufgel. Quintett)

Zeitabhängigkeit des ¹¹B-KMR-Spektrums einer Lösung von NaB₂H₇ in DG bei -20°C (vermessen bei jeweils 25°C):

Zeit/d bei -20°C	Flächenanteile/% der Ges. spektrumsfläche		
	von NaBH ₄ (δ ¹¹ B=+41,8ppm)	von NaB ₂ H ₇ (δ ¹¹ B=+24,8ppm)	von NaB ₃ H ₈ ^{a)} (δ ¹¹ B=+30,0ppm)
0	0	100	0
2	2	92	6
7	3	87	10
14	5	85	10
21	7	73	21
35	10	61	29
49	13	56	31

a) Fläche, die z.T. im B₂H₇⁻-Quartett verschwindet, kann nach Abreaktion des Diboranats mit Olefin gemessen werden.

bei +25°C :

Zeit/d bei +25°C	Flächenanteile/% der Ges.spektrumsfläche		
	von NaBH ₄ ($\delta^{11}\text{B}=+41,8\text{ppm}$)	von NaB ₂ H ₇ ($\delta^{11}\text{B}=+24,8\text{ppm}$)	von NaB ₃ H ₈ ^{a)} ($\delta^{11}\text{B}=+30,0\text{ppm}$)
0	0	100	0
7	12	55	33
28	19	35	46
37	21	30	49
60	24	20	56

a) siehe Tab.von Seite 185.

NaBH₄ + BH₃ in THF:

$\delta^{11}\text{B} = +0,7 \text{ ppm}$ (106 Hz) t=1 (gut aufgelöstes Quartett)
+25,9 ppm (nicht aufgel.Signal,Flä-
che zum Quart.1:0,15,
NaBH₄ unaufgelöst)

$\delta^{11}\text{B} =$ wie t=1 t=5 (AlCl₃-Zugabe ohne Ein-
fluß³⁾).

VERSUCH 57: Darstellung von Nbut₄B₂H₇¹⁹⁾

a) Versuchsdurchführung

Eine Suspension von 1,047 g Nbut₄BH₄ (3,86 mMol) in 37 ml Benzol wurde bei 10°C mit 8,22 mMol B₂H₆ zur Reaktion gebracht. Nach 2 Stunden schied sich ein leichtes, klares, farbloses Öl ab. Entstandene H₂-Menge < 0,2 mMol. Nicht aufgenommen wurden 1,91 mMol B₂H₆. Die Umsetzung war also zu 99% abgelaufen. Das Öl wurde getrocknet und wandelte sich dabei in ein weißes Pulver um (Fp.=125°C, allerdings vorher schon Abspaltung von wenig B₂H₆). Dieses roch nicht nach B₂H₆. Es war in Benzol - hierin Umwandlung ins Öl - und DG schwerlöslich.

b) Analysen von Nbut₄B₂H₇:

B 137 9,98 NaOH 1,00
H⁻ " p=93 V=694,9 T=300 3,45

B:H⁻ = 1,00:3,45 gef. (1,00:3,50 ber.für Nbut₄B₂H₇).

Analyseneinwaage (ber. für $\text{Nbut}_4\text{B}_{2,00}:\text{H}_{6,90}$) = 136 mg
(2,00 mMol); Abweichung von 137 mg: 1 mg, 1%.

C gef. 64,4% (ber. 70,8%)
H gef. 14,5% (ber. 15,9%)
N gef. 4,9% (ber. 5,2%).

$\text{Nbut}_4\text{B}_2\text{H}_7$ -Öl (Benzol):

$\delta^{11}\text{B} = +24,1 \text{ ppm} \quad (-)$ (nicht aufgelöst)

$\text{Nbut}_4\text{BH}_4 + \text{BH}_3$ in THF (hergestellt wie in Benzol):

$\delta^{11}\text{B} = +24,8 \text{ ppm} \quad (100 \text{ Hz})$ (schlecht aufgelöstes Quartett, neben dem sich nach einigen Tagen ein Quintett bei +37,4 ppm (80 Hz) ausbildet, Quart. kleiner).

VERSUCH 58: Umsetzung von NaBH_4 mit Bbut_3 in DG

a) Versuchsdurchführung

Auf 29 ml einer 0,804 M NaBH_4 -Lösung (23,3 mMol) in DG wurden bei -196°C 4,24 g (23,3 mMol der Dichte 0,746 bei 25°C) Bbut_3 aufpipettiert. Nach dem Auftauen entstanden keine Gase. Aus der bei 25°C langsam klar werdenden Lösung fiel beim Abkühlen und beim Erwärmen NaBH_4 aus, weil sein Löslichkeitsmaximum bei ungefähr 30°C liegt (im ^{11}B -KMR-Spektrum als solches identifizierbar). Die Lösung aus $\text{NaBH}_4 + \text{Bbut}_3$ (1:1) wurde nach einstündigem Rühren bei 25°C ^{11}B -KMR-spektrographisch vermessen und anschließend bei 40°C 3 Stunden vom Flüchtigen befreit, dann das Kondensat ebenfalls vermessen. Das restliche Flüchtige wurde 2 Stunden bei 80°C abgezogen und das Kondensat, sowie der weiße, pulverige Rückstand untersucht.

b) Analysen

Rückstand bei 80° : B 137,2 36,0 NaOH 3,60
H⁻ " p=224 V=1186 T=298 14,3

DG-Gehalt (ber. für NaBH_4) =
(137,2-135,5) mg = 1,7 mg DG

B:H⁻:DG = 1,00:3,97:0,0 gef.

(1,00:4,00:0,00 ber. für NaBH_4).

Klare Lösung aus $\text{NaBH}_4 + \text{Bbut}_3$ in DG:

$\delta^{11}\text{B} = +41,7 \text{ ppm} \quad (80 \text{ Hz})$ (sehr gut aufgel. Quintett)
-31 ppm (breites, unaufgel. Signal)
-54 ppm (" " " , flächengleich mit den beiden anderen)

FrISChe Lösung aus $\text{NaBH}_4 + \text{Bbut}_3$ in DG:

$\delta^{11}\text{B} = +41,6 \text{ ppm}$ (81 Hz) (gut aufgel. Quintett)
 -85 ppm (breit, unaufgelöst)

Lösung aus $\text{NaBH}_4 + \text{B}(\text{CH}_3)_3$ (1:1) in DG: (vergl. Abb. 36, S. 127)

$\delta^{11}\text{B} = +41,6 \text{ ppm}$ (81 Hz) (gut aufgel. Quintett)
 $+25,1 \text{ ppm}$ (breit, nicht aufgelöst, 70% der Quintettfläche)
 $-31,6 \text{ ppm}$ (klein, breit, 35% der Quintettfläche)
 $-53,1 \text{ ppm}$ (mäßig breit, 70% der Quintettfläche)

DG-Kondensat aus der Lösung von $\text{NaBH}_4 + \text{Bbut}_3$ (1:1) bei 40°C :

$\delta^{11}\text{B} = -87 \text{ ppm}$ (großes, breites Sign.)
 -54 ppm (kleines, " ")

DG-Kondensat der gleichen Lösung (nach Abnahme des 40°C -Kondensats) bei 80°C :

$\delta^{11}\text{B} = -31,7 \text{ ppm}$ (breites Signal)

Fester Rückstand bei 80°C :

$\delta^{11}\text{B} = +41,5 \text{ ppm}$ (81 Hz) (gut aufgel. Quintett)

VERSUCH 59: Darstellung von $\text{Na}[\text{HBbut}_3]$ in DG

a) Versuchsdurchführung

756 mg NaH^* (31,5 mmol) und 7,70 ml Bbut_3 (31,5 mmol; Dichte 0,748 bei 25°C) wurden bei 25°C 24 Stunden miteinander verrührt, dabei fand dem ^{11}B -KMR-Spektrum zufolge keine Reaktion der beiden Komponenten miteinander statt. Nach 2-stündigem Kochen unter Rückfluß bei 120°C unter dem Dampfdruck von Bbut_3 bildete sich beim Abkühlen eine weiße, kristalline, zerfließliche und luftaktive Substanz, die wir in DG lösten. Durch Einengen dieser Lösung bei 25°C erhielten wir ein zähes, hellgelbes Öl, das langsam teilweise kristallisierte, sich bei erhöhter Temperatur (45°C) aber verflüssigte.

b) Analysen des NaHBbut_3 -Öls aus DG:

B	779	22,4	NaOH	2,24
H ⁺	"	p=229	V=178,2 T=300	2,18

DG-Gehalt (ber. für $\text{NaBH}_{0,97}\text{but}_3$) = (779-464) mg
 $= 315 \text{ mg DG} \hat{=} 2,34 \text{ mmol DG.}$

* NaH wurde in Weißölsuspension von der Firma MERCK bezogen, abgefrittet, dreimal mit Pentan gewaschen und 12 Stunden im Hochvakuum getrocknet.

Benzolphase mit suspendiertem Feststoff nach 2 Tagen:

$\delta^{11}\text{B} = -86 \text{ ppm}$ (großes, unaufgel. Signal).

Obere Phase nach 7 Tagen:

$\delta^{11}\text{B} = -86 \text{ ppm}$ (groß, unaufgelöst); -54 ppm (klein, unaufgelöst); $+36,5 \text{ ppm}$ (kleines Quintett).

Untere Phase nach 7 Tagen, Feststoffsuspension:

$\delta^{11}\text{B} = +37 \text{ ppm}$ (82 Hz) (großes Quintett); 2 kleine Signale bei $+14 \text{ ppm}$ und -76 ppm .

Nach 2 Tagen Kochen:

Ölphase erzeugt ein intensives Quintett bei $+37 \text{ ppm}$.

VERSUCH 62: Leitfähigkeitstitration von NaBH_4 mit Bbut_3 in DG

3,00 ml (12,3 mMol) Bbut_3 wurden in 30 ml DG im Leitfähigkeitsmeßgefäß vorgelegt und mit einer 0,829 M NaBH_4 -DG-Lösung bei $23,5^\circ\text{C}$ titriert. Der Leitfähigkeitsmesswert wurde jeweils zwei Minuten nach jedem Zulauf abgelesen.

Zum Vergleich wurden in einer anderen Titration 38 ml DG vorgelegt und mit der gleichen NaBH_4 -Lösung versetzt. Die Messung der Leitfähigkeitswerte erfolgte wie oben.

Meßdaten:	NaBH_4 -Lsg/ml	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,3
	$\text{L/S} \cdot 10^{-5}$	1,69	3,29	5,16	7,11	9,48	12,5

7,0	8,0	9,0	10,0	11,0	12,0	13,0	14,0	15,0	16,0
14,0	17,8	18,9	21,0	23,5	25,5	28,0	30,0	32,1	34,2

18,0	20,0	22,0	24,0	27,0	30,0	31,0	34,0
38,5	41,6	45,5	48,9	53,4	57,5	58,8	62,3

$\delta^{11}\text{B}$ der Endlösung = $+41,6 \text{ ppm}$ (Quintett); -85 ppm (sehr breit).

Meßdaten der Vergleichstitration:

NaBH_4 -Lsg/ml	0,7	1,0	2,0	3,0	4,0
$\text{L/S} \cdot 10^{-5}$	0,32	0,42	0,87	1,44	2,09

5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0	11,0	12,0	13,0	14,0
2,87	3,72	4,66	5,46	6,71	7,78	8,91	10,2	11,3	12,6

15,0	16,0	17,0	18,0	19,0	20,0	21,0	24,0	28,0	32,0
13,8	14,8	16,1	17,4	18,4	19,7	20,8	24,0	28,1	31,9

VERSUCH 63: Umsetzung von LiBH_4 mit Bbut_3 in DG

161,8 mg LiBH_4 (13,45 mMol) wurden bei -196°C mit 4 ml DG, dann mit 3,28 ml Bbut_3 (13,45 mMol) überschichtet. Nach dem Auftauen wurde die zweiphasige Lösung bei 25°C 1 Stunde gerührt, dabei trat keine Gasentwicklung auf, und außerdem war keine sichtbare Veränderung des Systems zu beobachten. Beide flüssige Phasen wurden ^{11}B -KMR-spektrographisch vermessen.

Obere Phase: $\delta^{11}\text{B} = +37,6$ ppm (Quintett) und -74 ppm (breites Signal, klein gegen Quintett).

Untere Phase: $\delta^{11}\text{B} = -86,5$ ppm (großes, nicht aufgel. Signal) und -54 ppm (kleines Sign.).

VERSUCH 64: Umsetzung von NaBH_4 mit $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ in DG

a) Versuchsdurchführung

Auf 5 ml einer 0,750 M NaBH_4 -Lösung in DG (3,75 mMol) wurden bei -196°C 3,75 mMol $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ aufkondensiert. Nach Auftauen rührten wir die Mischung 5 Stunden bei Raumtemperatur. Beim anschließenden Einengen bei $40-50^\circ\text{C}$ und Abkondensieren alles Flüchtigen blieb ein weißer Feststoff zurück.

b) Analysen

Feststoff: B 45,2 11,8 NaOH 1,18
 H^- p=128 V=695 T=297 4,80

$\text{B}:\text{H}^- = 1,00:4,07$ gef. (1,00:4,00 ber. für NaBH_4).

Abkondensierte Stoffe:

B bestimmt nach Hydrolyse (konz. H_2SO_4) 3,59 mM.
 wahrscheinlich war alles $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ abkondensiert.

Ausgangslösung: $\delta^{11}\text{B} = +41,6 \text{ ppm}$ (81 Hz), Quintett ; +25,1 ppm (breit, eventuell mit angedeuteter Quartettstruktur); zwei unaufgelöste Signale bei -31,6 ppm und -53,1 ppm.

CVIII. ZUR EXISTENZ DER $\text{Al}(\text{B}_2\text{H}_7)$ -GRUPPIERUNG IN DG

VERSUCH 65: Umsetzung von AlCl_3 -n (BH_4)_n mit B_2H_6 in DG (n=1,2,3)

Versuche, die Addition von BH_3 an eine $\text{Al}(\text{BH}_4)$ -Gruppe in Verbindungen des Typs $\text{AlCl}_{3-n}(\text{BH}_4)_n$ (n=1;2;3;) unter Drucken von weniger als einer Atmosphäre zu erzwingen, schlugen fehl. Das Diboran ließ sich fast vollständig wieder abpumpen. Den ^{11}B - und ^{27}Al -KMR-Spektren zufolge lagen die Verbindungen in DG unverändert vor (vergl. Versuch 8;12 und 13).

VERSUCH 66: Umsetzung von AlCl_3 mit NaB_2H_7 in DG

1. Ansatz: 1,031 g AlCl_3 (7,73 mMol) wurden bei -196°C mit 10,85 ml einer 0,711 M NaB_2H_7 -DG-Lösung (7,73 mMol) versetzt. Schon beim Auftauen wurden 5,2 mMol BH_3 und 0,77 mMol H_2 frei. Von der Lösung wurde ein ^{11}B -KMR-Spektrum aufgenommen:

$\delta^{11}\text{B} = +21,8 \text{ ppm}$	(schlecht aufgel. Quartett, 48% der Gesamtfläche)
+35,0 ppm (85 Hz)	(gut aufgel. Quintett, 48% der Gesamtfläche)
+41 ppm	(schlecht aufgel. Quintett, 4% der Ges. fläche).

2. Ansatz: Bei Raumtemperatur wurde auf 10 ml der NaB_2H_7 -Lösung in DG (s.1. Ans.) ein großer (1) Überschuß an festem AlCl_3 gegeben. Diboran entwich in diesem Fall erst beim Einengen der Lösung. Die Reaktionsmischung (mit AlCl_3 im Bodensatz) wurde ^{11}B -KMR-spektrographisch vermessen:

$\delta^{11}\text{B} = +22,2 \text{ ppm}$	(mäßig breites, unaufgel. Signal, vor Einengen der Lösung gemessen).
---	--

3. Ansatz: In 10,28 ml einer 0,711 M NaB_2H_7 -Lösung (5,31 mMol) in DG wurden bei -196°C 709 mg (5,31 mMol) AlCl_3 eingetragen. Die Mischung wurde in einem geschlossenen Gefäß 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Von der klaren Lösung

wurde ein ^{11}B -KMR-Spektrum aufgenommen:

$\delta^{11}\text{B} = +29,1 \text{ ppm}$ $t=1/2$ (nur ein relativ schmales, unaufgelöstes Signal)
 $= +29,4 \text{ ppm}$ (31 Hz) $t=3$ (schwach aufgelöstes Nonett, als Septett erkennbar)

Nach 20 Tagen war das Spektrum noch besser aufgelöst, hatte sich sonst aber nicht verändert.

4. Ansatz: In 13,95 ml der NaB_2H_7 -Lösung (vergl. Ans. 3; 7,20 mMol) wurden 481 mg (3,60 mMol) AlCl_3 bei -196°C eingetragen! Die Mischung wurde wie im 3. Ansatz behandelt:

$\delta^{11}\text{B} = +29,0 \text{ ppm}$ und $+23 \text{ ppm}$ $t=1/2$ und 2 (schmales u. breites unaufgel. Sign., das breite ist deutlich kleiner).
 $= +29,6 \text{ ppm}$ (32 Hz) $t=28$ (deutlich aufgel. Nonett).

VERSUCH 67: Leitfähigkeitstiteration von NaB_2H_7 mit AlCl_3 in DG

20 ml einer 0,711 M NaB_2H_7 -Lösung (14,2 mMol) in DG wurden in einer Leitfähigkeitsmeßzelle vorgelegt, mit 17 ml DG verdünnt und bei 22°C mit insgesamt 24 ml einer 0,989 M AlCl_3 -Lösung (23,7 mMol) in DG titriert. Dabei mußte wegen der einsetzenden Gasentwicklung (B_2H_6 und H_2) jedesmal 3 Minuten gewartet werden, ehe ein konstanter Meßwert abgelesen werden konnte. Die Lösung blieb während der Titration klar. Nach Zugabe von 5,0, 14,4 und 22,0 ml haben wir Proben zur Aufnahme eines ^{11}B -KMR-Spektrums entnommen. (Titrationskurve siehe Abb. XX, Seite 84; Spektren siehe Abb. XXI, Seite 21).

Meßdaten:

AlCl_3 -Lsg/ml	0,0	1,0	2,0	3,0
$\text{L/S} \cdot 10^{-3}$	6,65	6,55	6,76	6,75
Molenbruch v. AlCl_3	0,00	0,06	0,12	0,17

4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0	12,0	13,0	14,4
6,59	6,48	6,33	6,23	6,15	6,13	6,05	5,94	5,91	5,84
0,22	0,26	0,29	0,33	0,36	0,38	0,41	0,45	0,47	0,49

15,0	16,0	18,0	20,0	22,0	24,0
5,79	5,77	5,76	5,72	5,71	5,63
0,51	0,53	0,56	0,58	0,60	0,63

$\delta^{11}\text{B}$ bei 5,0 ml = +24,6 ppm (100 Hz) (Quartett, leicht verzerrt durch untergeordnete B_3H_8^- -Bildung)

bei 14,4 ml = +22,4 ppm und -2,7 ppm (breite unaufgel. Signale vom Flächenverhältnis ungef. 2:1)
um +35 ppm (kleine Signale)

bei 22,0 ml = -3,9 ppm und um +35 ppm (breite, kleine Resonanzsignale).

VERSUCH 68: Umsetzung von NaBH_4 und AlCl_3 (1:1) in DG mit B_2H_6

Auf 6,00 ml einer 0,215 M Lösung aus NaBH_4 und AlCl_3 (1:1) in DG wurden 0,643 mmol B_2H_6 aufkondensiert. Die Aufnahme erfolgte quantitativ, H_2 entstand nicht. Das ^{11}B -KMR-Spektrum der klaren Lösung wies ein Quartett schlechter Auflösung bei +24,6 ppm auf.

VERSUCH 69: Umsetzung von NaBH_4 und AlCl_3 (1:1) in DG mit NaB_2H_7

Eine Lösung aus 185 mg AlCl_3 und 52,4 mg NaBH_4 (je 1,384 mmol) in ungefähr 10 ml DG wurde mit 2,69 ml einer 0,516 M Lösung aus NaB_2H_7 in DG (1,384 mmol) bei -196°C versetzt. Nach Auftauen wurde die Mischung 12 Stunden bei -10°C gerührt, anschließend ^{11}B -KMR-spektrographisch untersucht.

$\delta^{11}\text{B}$ = +24,5 ppm (102 Hz) t=1 (Quartett; 54% der Ges. fläche des Spektrums)
+29,4 ppm (unaufgelöst; 29% der Ges. fl.)
+41,3 ppm (81 Hz) (aufgel. Quintett; 17% der Gesamtfläche).

= +25 ppm t=60 (schlecht aufgel. Quartett; 50% der Ges. fläche)
+29,6 ppm (30 Hz) (aufgel. Nonett, sichtbar als Septett; 50% der Ges. Fläche)
+41,3 ppm (nicht aufgel. kleines Sign.)

VERSUCH 70: Umsetzung von $\text{Nbut}_4\text{B}_2\text{H}_7$ mit AlCl_3 in Benzol

324 mg $\text{Nbut}_4\text{B}_2\text{H}_7$ (1,195 mmol) wurden, mit etwas Benzol überschichtet, auf -196°C eingefroren und mit 12,85 ml einer 0,093 M AlCl_3 -Lösung (1,195 mmol) in Benzol versetzt. Nach Auftauen auf 10°C trat heftige Gasentwicklung (H_2 und B_2H_6) ein, zugleich schied sich ein Öl ab. Während des 2,5-stündigen Rührens bildeten sich insgesamt 0,97 mmol BH_3 und 0,27 mmol H_2 . Deutet man die Wasserstoffbildung als Folge einer Zersetzung von BH_3 , so waren ursprünglich $(0,97 + 0,27/3)$ mmol BH_3 entstanden. Damit ist wahrscheinlich, daß das Öl die Zusammensetzung $\text{Nbut}_4\text{AlCl}_3(\text{BH}_4)$ hatte. Sein ^{11}B -KMR-Spektrum bestätigt diese Annahme: $\delta^{11}\text{B} = +33,7$ ppm (81 Hz) (gut aufgel. Quintett; vergl. Versuch 29).

VERSUCH 71: Umsetzung von AlCl_2H mit NaB_2H_7 in DG (1:1)

Auf 2,37 ml einer 0,90 M AlCl_2H -Lösung in DG wurden bei -196°C 3,00 ml NaB_2H_7 -DG-Lösung aufpipettiert (je 2,13 mmol). Beim Auftauen und zweistündigen Rühren bei 0°C wurde kein B_2H_6 frei, wohl aber 0,09 mmol H_2 . Danach wurden die vorliegenden Bor-Spezies anhand des ^{11}B -KMR-Spektrums der klaren Lösung bestimmt. $\delta^{11}\text{B} = +25,5$ ppm (schlecht aufgelöstes Quartett) und $+30,0$ ppm (mäßig aufgel. Nonett, sichtbar als Septett von 33% des Gesamtflächeninhaltes des Spektrums).

VERSUCH 72: Umsetzung von NaBH_4 mit AlCl_2H und B_2H_6 in DG

351 mg NaBH_4 (9,27 mmol) wurden bei -196°C mit 10,3 ml einer 0,90 M AlCl_2H -DG-Lösung (9,27 mmol) versetzt. Dann wurden 4,63 mmol B_2H_6 aufkondensiert. Nach Auftauen rührten wir die Mischung 1 Stunde bei 0°C . Dabei verschwand alles B_2H_6 aus der Gasphase; Wasserstoff bildete sich nicht.

$\delta^{11}\text{B} = +34,8$ ppm (86 Hz) (gut aufgel. Quintett mit Austauschberg; 80% der Ges.-spektrumsfläche)
 $+25,0$ ppm (sehr schlecht aufgel., kleines Quartett)
(dazu kaum sichtbar, Quintett bei $+41$ ppm).

Bei der Umsetzung von $\text{AlCl}_2(\text{BH}_4)$ mit NaBH_4 erhält man ein ähnliches Spektrum.

VERSUCH 73: Umsetzung von Nbut_4BH_4 mit AlCl_2H und B_2H_6

Auf 947 mg Nbut_4BH_4 (3,68 mMol) wurden bei -196°C 4,98 ml einer 0,74 M AlCl_2H -Lösung in OÄt_2 (3,68 mMol) aufpipettiert. Anschließend kondensierten wir 1,84 mMol B_2H_6 auf die eingefrorene Mischung. Nach Auftauen und zweistündigem Rühren bei 10°C setzte sich ein Öl ab. Die Diboranaufnahme erfolgte quantitativ.

$\delta^{11}\text{B}$ des Öls = +34,8 ppm (85 Hz) $t=0$ (gut aufgel. Quint.
70% der Ges. spek-
trumsfläche)
+24,7 ppm (100 Hz) (schlecht aufgel.
Quartett; 15% d. Fläche)
Nebensignale bei $>+36$ ppm, wahrscheinl. Teil-
signale von ionischem Boranat.

Nach einer Stunde ist das Signal bei +24,7 ppm etwas ge-
wachsen.

VERSUCH 74: Umsetzung von AlCl_2H mit B_2H_6 und NaBH_4 in DG

5,00 ml einer 0,90 M AlCl_2H -Lösung in DG (0,45 mMol) wurden bei 0°C mit 2,25 mMol B_2H_6 verrührt. Nach einer Stunde war kein B_2H_6 in der Gasphase mehr zu beobachten. Von dieser Lösung wurden 4,00 ml auf eingefrorenes NaBH_4 (3,60 mMol) aufpipettiert. Das NaBH_4 löste sich nach Auftauen ohne nennenswerte Gasentwicklung. Die Lösung wurde ^{11}B -KMR-spektrographisch untersucht, (siehe Daten in Versuch 43).

VERSUCH 75: Umsetzung von AlH_2Cl mit NaB_2H_7 in DG

Auf 6,00 ml einer 0,59 M AlClH_2 -Lösung in OÄt_2 (3,54 mMol) wurden bei -196°C 5,52 ml einer 0,64 M NaB_2H_7 -Lösung in DG (3,54 mMol) aufpipettiert. Beim Auftauen trat heftiges Gasen ein. Wir stellten nach zweistündigem Rühren bei 0°C im Gasraum 1,61 mMol B_2H_6 und 0,17 mMol H_2 fest. Es war somit fast ebenso viel Diboran freigeworden wie dem BH_3 -Gehalt des eingesetzten NaB_2H_7 (3,54 mMol BH_3) entsprach. Das ^{11}B -KMR-Spektrum der Lösung wies ein Quintett bei +38,5 ppm (83 Hz) auf (vergl. Versuch 36).

CIX: VERSUCHE ZUR DARSTELLUNG VON TRIBORANAT

VERSUCH 76: Umsetzung von AlCl_3 mit NaBH_4 und überschüssigem Diboran

411 mg NaBH_4 und 1470 mg AlCl_3 (je 11,01 mMol) wurden feingepulvert miteinander vermischt und bei -196°C mit 30 ml DG versetzt. Auf die Mischung wurden sodann 14,1 mMol B_2H_6 kondensiert. Nach Auftauen wurde bei Raumtemperatur gerührt und die entwickelte H_2 -Menge von Zeit zu Zeit gemessen: nach 3 Stunden 0,99 mMol H_2 , nach weiteren 12 Stunden 0,97 mMol H_2 und schließlich nach 3 Tagen 4,63 mMol H_2 ; insgesamt also 6,6 mMol Wasserstoff! Das nicht umgesetzte Diboran haben wir volumetrisch zu 10,3 mMol B_2H_6 bestimmt. Es ergibt sich diesen Ergebnissen nach keine einfache Mengenbeziehung zwischen gebildetem H_2 (6,6 mMol) und verbrauchtem BH_3 (7,6 mMol). Nach zwölfstündiger Reaktionsdauer wurde eine Probe entnommen und ^{11}B -KMR-spektrographisch untersucht.

Die 3 Tage alte Lösung haben wir zusätzlich mit überschüssigem festen AlCl_3 bei Raumtemperatur versetzt und erneut spektrographisch vermessen.

(Beobachtet wurde hier wie im Versuch 63 nach dem Auftauen erst eine Zunahme, dann bis ungefähr 20°C eine Abnahme des B_2H_6 -Dampfdruckes, bei weiterer Temperatursteigerung dann wieder eine Zunahme.)

Lösung nach 12 Stunden:

$\delta^{11}\text{B} = +29,4 \text{ ppm (33 Hz)}$	(aufgel. Septett)
+25 ppm	(breites Sign. halber Intensität des Septetts).

Lösung nach 3 Tagen + AlCl_3 :

$\delta^{11}\text{B} = +29,3 \text{ ppm (33 Hz)}$	$t=0$ (Septett, aufgelöst; der Gestalt nach auf Nonett zu schließen)
+25 ppm	(klein, ungefähr 1/20 der Nonett-Signalintensität)
$= +29,4 \text{ ppm (32 Hz)}$	$t=15 \text{ Min.}$ (Nonett, als Septett aufgelöst; keine weiteren Sign.).

VERSUCH 77: Umsetzung von AlCl_3 mit NaBH_4 (2:1) und überschüssigem B_2H_6 in DG

Wie in Versuch 76 wurde eine Mischung aus 315,5 mg NaBH_4 (8,34 mmol) und 2,225 g AlCl_3 (16,69 mmol) - beide fein gepulvert - und 13,2 mmol B_2H_6 in 30 ml DG hergestellt und bei Raumtemperatur gerührt. Die dabei beobachtete Wasserstoffentwicklung betrug nach 1 Stunde 0,23 mmol H_2 , nach weiteren 14 Stunden zusätzlich 0,94 mmol H_2 . Nach dieser Zeit waren 12,85 mmol des eingesetzten Diborans nicht verbraucht.

BH_3 umgesetzt: 0,35 mmol,

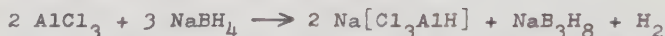
H_2 entstanden: 1,17 mmol.

Eine Probe der Lösung (nach 60-minütigem Rühren) wurde ^{11}B -KMR-spektrographisch untersucht:

$\delta^{11}\text{B} = +41,6 \text{ ppm}$ und $+35,0 \text{ ppm}$ und $+29,6 \text{ ppm}$ (drei schlecht aufgelöste Signale: Quintett, Quintett und Nonett als Septett zu beobachten. Intensität 1,0:1,0:1,2).

VERSUCH 78: Umsetzung von AlCl_3 mit NaBH_4 in DG (2:3)

Gemäß folgender Reaktionsgleichung



haben wir eine Mischung aus 945 mg AlCl_3 (7,08 mmol) und 401 mg NaBH_4 (10,61 mmol) in 30 ml DG hergestellt und dann in einer geschlossenen Apparatur im Vakuum unter Rückfluß gekocht (Ölbadtemperatur 110°C). Nach 3 Tagen wurden statt der erwarteten 3,54 mmol H_2 (vergl. Reaktionsgleichung) 16,5 mmol H_2 über der Lösung gemessen. Außerdem war NaBH_4 ausgefallen. Das ^{11}B -KMR-Spektrum (Signale bei $+16,6 \text{ ppm}$, -2 ppm und $-18,7 \text{ ppm}$) ließ auf andere Umsetzungen wie Ätherspaltungsprozesse o.ä. schließen.

VERSUCH 79: Reaktion von NaB_2H_7 mit AlCl_3 in DG

(Die Umwandlung von NaB_2H_7 in NaB_3H_8 , die in diesem Versuch zu beobachten war, haben wir anhand von Flächenbestimmungen der ^{11}B -KMR-Signale der beiden Substanzen verfolgt).

1. Ansatz: Eine 0,711 M NaB_2H_7 -DG-Lösung wurde bei Raumtemperatur aufbewahrt und von Zeit zu Zeit ^{11}B -KMR-spektrographisch vermessen (Tab. in Versuch 56).

2. Ansatz: Auf 25,4 mg AlCl_3 (0,19 mmol) wurden bei -196°C 2ml einer 0,711 M NaB_2H_7 -Lösung in DG aufpipettiert. Die klare Lösung wurde bei Raumtemperatur aufbewahrt und von Zeit zu Zeit ^{11}B -KMR-spektrographisch untersucht (die Signale um +25 ppm haben Quartettstruktur, die bei ungefähr +30 ppm Quintettstruktur:

Zeit/d	^{11}B -KMR-Spektren in $\delta^{11}\text{B}/\text{ppm}$. Signalfläche in % der Fläche des Gesamtspektrums	
0	+24,7	(100%, aufgel.)
7	+25,1 +30,0	(77%, aufgel.) (23%, aufgel.)
14	+25,4 +30,0	(73%, aufgel.) (27%, aufgel.)
21	+25,1 +30,0	(72%, aufgel.) (28%, aufgel.)
30	+25,3 +29,6	(68%, aufgel.) (32%, aufgel.)

3. Ansatz: 950 mg AlCl_3 (7,11 mmol) wurden in 7,5 ml DG aufgerührt und dann bei -196°C mit 10 ml der 0,711 M NaB_2H_7 -DG-Lösung versetzt. Der Reaktionskolben war mit einem Spezialrückflußkühler versehen, der sich mit einer Mischung aus Methylcyclohexan und flüssigem N_2 kühlen ließ. In der geschlossenen und evakuierten Apparatur wurde das nach Auftauen und beim Rühren (25°C) freigesetzte Diboran mit Hilfe des Kühlers von Zeit zu Zeit in die Lösung zurückgeführt. In bestimmten Zeitabständen entnahmen wir eine Probe für die Aufnahme eines ^{11}B -KMR-Spektrums und maßen zugleich die entwickelte H_2 - und verbrauchte B_2H_6 -Menge (durch Bestimmung des nicht umgesetzten Anteils, der nach seiner volumetrischen Messung wieder ins Reaktionsgefäß zurückgeführt wurde):

Rührdauer insgesamt	H ₂ -BH ₃ -Bilanz/Zeitintervall			11B-KMR-Spektren in δ11B/ppm. Signalflä- che in % der Fläche des Gesamtspektrums
	H ₂ gebildet (mMol)	BH ₃ verbraucht (mMol)	BH ₃ Ges. Rest (mMol)	
5 h	1,06	-	4,93	+22,6 (sch) +29,7 (sch) +35,0 (sch, Quintett) +41,6 (ssch)
12 h	0,72	1,27	3,66	
6,5d	0,83	0,51	3,15	+23 (33%, unaufgel.) +30 (67%, ")
12,5d	1,25	0,82	2,33	
21,5d	1,14	0,54	1,79	+30 (100%, aufgel.)

4. Ansatz:

Rührdauer insgesamt	H ₂ /Zeit- intervall gebildet ^{a)}	11B-KMR-Spektren in δ11B/ppm. Signalfäche in % der Fläche des Gesamtspektrums	
0	0,77	+22,0 +35,0 +41,8	(48%, schlecht aufgel. Quartett) (48%, Quintett) (2-4%, Quintett)
1 h		Signale wie bei t=0, dazu: +29 (2-5%)	
7 d	1,36	+22,8 +29,5 +35,0 +41,9	(45%, nicht aufgelöst) (45%, " ") (5%, " ") (5%, " ")
8 d	0,38		(nicht gemessen)
14 d	0,88	+29,9 +23,0	(85%, aufgel. Septett-Nonett) (15%, nicht aufgel.)
28 d		+29,8 +24,5	(87%, aufgel. Nonett) (13%, nicht aufgel.)

a) Angaben in mMol

4. Ansatz: 1,030 g AlCl_3 (7,73 mMol) wurden bei -196°C mit 10,86 ml NaB_2H_7 -Lösung in DG (7,73 mMol; Konzentration 0,711 M/l) versetzt und nach dem Auftauen bei 0°C gerührt. Die anfangs heftige Gasentwicklung lieferte 0,77 mMol H_2 und 2,60 mMol B_2H_6 . Das letztere wurde nach seiner volumetrischen Bestimmung wieder zurückkondensiert. Während des anschließenden Rührens bei Raumtemperatur im geschlossenen Kolben haben wir der Lösung hin und wieder eine Probe entnommen und diese ^{11}B -spektrographisch analysiert und zugleich den gebildeten Wasserstoff bestimmt. (Mengenangaben in Tab. in mMol).

5. Ansatz:

Rühdauer insgesamt	^{11}B -KMR-Spektren in $\delta^{11}\text{B/ppm}$. Signalfläche in % der Fläche des Ges. Spektrums	
0	+22,2	(100%, nicht aufgelöst)
0	+23,4	(100%, breiter geworden, unaufgel. Lösung war 10 Min. bei 80°C , dann 25°C)
1d	+22,6 +29,3	(85%, breit und unaufgelöst) (14%, unaufgel.) (1%, bei höherem Feld, zwei peaks angedeutet)
7d	+24,3 +30,3 +35 +41	(63%, schwach strukturiertes Quartett) (35%, aufgel. Multipl. Nonett?) (1%, unaufgelöst) (1%, " ")
14d	+29,8	(100%, Nonett, als Septett erkannt; 33Hz)

Ein Teil der Lösung wurde nach 7 Tagen bei Raumtemperatur mit festem AlCl_3 versetzt. Das Spektrum veränderte sich danach wie folgt:

7d +2 Min	+22,9 +29,9 +35 +41	(nicht aufgel., aber schmaler geworden 50%) (48%, aufgel. Multipl.) (1%, nicht aufgel.) (1%, " ")
7d +15 Min	+20 +29,9 +35,2 +40	(38%, sehr breit, nicht aufgel.) (49%, aufgel. Multipl.) (7%, nicht aufgel.) (6%, " ")
7d +30 Min	+20 +29,9 +35,5 +40	(34%, wie oben) (50%, wie oben) (8%, " ") (8%, " ")

5. Ansatz: Auf viel überschüssiges AlCl_3 wurden bei -196°C 10 ml der 0,711 M NaB_2H_7 -DG-Lösung aufpipettiert. Nach Auftauen und Rühren bei Raumtemperatur blieb AlCl_3 als Bodenkörper im Reaktionsgefäß zurück. Die Veränderung der Lösung wurde ^{11}B -KMR-spektrographisch verfolgt.

6. Ansatz: Legten wir die NaB_2H_7 -DG-Lösung bei -196°C vor und fügten überschüssiges festes AlCl_3 zu, so entstand (im Gegensatz zum 5. Ansatz) gasförmiges Diboran beim Auftauen. Das ^{11}B -KMR-Spektrum der bei Raumtemperatur gerührten Lösung bestand aus einem breiten, unaufgelösten Signalberg mit herausragenden Zentren bei +13 ppm, +29,7 ppm, -1,7 ppm und anderen. Gaben wir das AlCl_3 bei Raumtemperatur in hohem Überschuß zur NaB_2H_7 -Lösung, so wies das ^{11}B -KMR-Spektrum schon nach 2 Stunden ein einziges unaufgelöstes Signal bei +30,0 ppm auf, welches nach 14-tägigem Rühren der Lösung unverändert blieb.

VERSUCH 80: Reaktion von NaBH_4 (bzw. Nbut_4BH_4) mit BH_3 in THF

Auf 1,439 g NaBH_4 (38,05 mmol) wurden 46,4 ml einer 1,64 M BH_3 -Lösung in THF aufpipettiert und mit diesem bei Raumtemperatur verrührt. Das Boranat blieb dabei größtenteils ungelöst. Die Wasserstoffentwicklung betrug nach 2,5 Tagen insgesamt 0,312 mmol, dazu kamen nach 4 weiteren Tagen 0,08 mmol H_2 . Die in Lösung vorliegenden Bor-Spezies wurden mit Hilfe der ^{11}B -KMR-Spektren analysiert.

$\delta^{11}\text{B} = +0,9 \text{ ppm}$	<u>t=0</u>	(großes aufgel. $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Quart.)
+25,5 ppm		(klein, unaufgelöst)
= wie oben	<u>t=6</u>	(wie oben)

Eine entsprechende Reaktion von Nbut_4BH_4 (1,690 g = 6,58 mmol) mit BH_3 in THF (8,02 ml der 1,64 M Lösung) ergab folgende Spektren:

$\delta^{11}\text{B} = +0,7 \text{ ppm}$	<u>t=0</u>	(großes, aufgel. $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Quartett)
+22,9 ppm		(klein, breit, unaufgelöst)
= +0,7 ppm	<u>t=2</u>	{
+22,9 ppm		{ wie oben }
= +0,8 ppm	<u>t=4</u>	(klein, unaufgelöst)
+24,4 ppm		(großes, schlecht aufgel. Quart.)
= +0,8 ppm	<u>t=6</u>	(sehr klein, unaufgelöst)
+24,4 ppm		(Quartett besser aufgel., gleich groß)

Zugabe von festem AlCl_3 oder UV-Bestrahlung der Lösungen haben keinen sichtbaren Einfluß auf eine eventuell stattfindende Umwandlung von Diboranat in Triboranat.

CX. VERSUCHE ZUR HYDROBORIERUNG VON 1-HEXEN

VERSUCH 81: Hydroborierungsaktivität verschiedener Verbindungen

Die Lösungen der in der Tabelle aufgeführten Substanzen wurden mit großem Überschuß an 1-Hexen versetzt und bei Raumtemperatur gut durchmischt, Aus der Geschwindigkeit der ^{11}B -KMR-Signalin-
tensitätsabnahme der betreffenden aktiven Spezies und zugleich der Intensitätszunahme des Bortrihexyl-Signals schlossen wir auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydroborierung.

Verbindung in DG ge- löst, falls nicht an- ders vermerkt	Hydroborierungsgeschwin- digkeit innerhalb von:				deutli- che Er- wärmung
	15 Min vollst.	10 h vollst.	10 h teilw.	keine Reakt.	
BH_3 in THF; bzw. THF/DG	+				+
NaB_2H_7	+				+
$\text{Nbut}_4\text{B}_2\text{H}_7$ -Öl (Benzol)	+				+
$\text{Na}[\text{DG} \cdot \text{AlCl}_3 \cdot \text{B}_2\text{H}_7]$	+				+
$\text{AlCl}_2(\text{BH}_4)$		+			+
$\text{AlCl}(\text{BH}_4)_2$		+			+
$\text{AlClH}(\text{BH}_4)$		+			
$\text{Na}[\text{Cl}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]$		+			
$\text{Na}[\text{Cl}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]$ in MG		+			
$\text{Na}[\text{Cl}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]$ in THF		+			
$\text{Li}[\text{Cl}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]$		+			
$\text{Na}[\text{Cl}_3\text{Ga}(\text{BH}_4)]$		+			
$\text{Na}[\text{Cl}_2\text{Al}(\text{BH}_4)_2]$		+			
$\text{Al}(\text{BH}_4)_3$			+		
$\text{AlH}(\text{BH}_4)_2$			+		
$\text{AlH}_2(\text{BH}_4)$			+		
$\text{Nbut}_4[\text{Cl}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]$ -Öl			+		
$\text{Na}[\text{Cl}_2\text{HA}(\text{BH}_4)]$			+		
$\text{Na}[\text{ClH}_2\text{Al}(\text{BH}_4)]$			+		

$\text{Na}[\text{ClAl}(\text{BH}_4)_2]$			+		
$\text{Na}[\text{H}_2\text{Al}(\text{BH}_4)_2]$			+		
$\text{Na}[\text{ClAl}(\text{BH}_4)_3]$			+		
$\text{Na}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$			+		
$\text{Na}[\text{HAl}(\text{BH}_4)_3]$			+		
NaBH_4				+	
NaHBbut_2				+	
$\text{BR}_3/\text{NaBH}_4$ -Gemische				+	
NaB_3H_8				+	

Bei Erwärmung der Proben auf ungefähr 80°C fand bei allen hydroborierungsaktiven Verbindungen eine erhebliche Beschleunigung der Reaktion mit dem Olefin - meist unter Eintrübung - statt. Nicht ganz ablaufende Umsetzungen konnten so rasch vervollständigt werden. Besonders die Nbut_4 -Verbindungen zeichneten sich durch vergleichsweise kleine Löslichkeit aus; solche Effekte sind bei Einstufung in die Tabelle nicht berücksichtigt worden.

VERSUCH 82: Hydroborierung von 1-Hexen mit dem Brown'schen Hydroborierungsagens

Das Hydroborierungsmittel wurde durch Aufkondensieren von 50 ml DG auf die eingefrorene Mischung aus 1,735 g AlCl_3 (13,00 mmol) und 1,474 g NaBH_4 (39,00 mmol) hergestellt. Von der bei Raumtemperatur zu einer klaren Lösung verrührten Mischung wurden 1,21 ml abpipettiert und bei -196°C durch Aufkondensieren mit 119,2 mg (1,416 mmol) Hexen* versetzt. Die so zur Hydroborierung vorbereitete Probe wurde zum Zeitpunkt $t=0$ aufgetaut und nach sorgfältigem Durchmischen sofort ^{11}B -KMR-spektrographisch vermessen. Der Fortschritt der Hydroborierungsreaktion konnte über das Spektrum der Lösung zeitlich verfolgt werden.

* 50% der zu einer quantitativen Umsetzung notwendigen Olefinmenge.

Zeit/Min	^{11}B -KMR-Spektrum ^{a)} : $\delta^{11}\text{B/ppm}$; $J_{\text{BH/Hz}}$; Signalfläche F in willkürlich gewählten Einheiten E ^{b)}								
	NaBH ₄ -Quintett			Al(BH ₄)-Komplex-Quintett			NaB ₂ H ₇ -Quartett		
	δ	J	F	δ	J	F	δ	J	F

Vergleichsspektrum ohne Hexen

	+41,7	81	12,3	+34,8	84	5,4	+24,5	(98?)	1
--	-------	----	------	-------	----	-----	-------	-------	---

Spektrum mit Hexen

0,5	+41,6	81	12,8	+34,5	84	4,3	+24,5	(100)	1
13	+41,6	82	15,2	+34,7	86	3,6	-		0
28	+41,7	80	15,8	+34,6	82	3,6	-		0
37	+41,6	81	16,6	+34,6	84	3,4	-		0
59	+41,8	81	19,2	+34,6	82	3,4	-		0

Lösung wurde 3 Min.auf 80°C erhitzt,dabei plötzliche Trübg.

65	+41,7	82	19,2	+34,7	83	3,4	-		0
78	+41,5	81	19,2	+34,7	85	3,4	-		0
106	+41,5	81	17,5	+34,5	85	3,2	-		0
204	+41,5	80	15,2	+35,0	84	2,6	-		0

a) Vorübergehend tauchte ein kleines Dublett (?) bei +15 ppm (120-130 Hz) auf.

b) Die Gesamtspektrumsfläche wechselt in den einzelnen Zeitintervallen;daher sind Flächenvergleiche nur innerhalb einer Reihe,nicht innerhalb einer Spalte sinnvoll.

Aus dem Hydroborierungsmittel wurde eine weitere Probe entnommen (0,673 ml,enthält 0,176₄ mMol AlCl₃) und mit 309 mg Hexen (3,67 mMol) durch Aufkondensieren versetzt. Nach Auftauen unmittelbar vor der spektrographischen Vermessung wurde die Mischung gut geschüttelt,dann der Reaktionsablauf über das ^{11}B -KMR-Spektrum verfolgt.

Zeit/Min	^{11}B -KMR-Spektrum ^{a)} : $\delta^{11}\text{B}/\text{ppm}$; J_{BH}/Hz ; Signalfäche F in willkürlich gewählten Einheiten ^{b)}								
	NaBH_4 -Quintett			$\text{Al}(\text{BH}_4)$ -Komplex-Quintett			NaB_2H_7 -Quartett		
	δ	J	F	δ	J	F	δ	J	F

Vergleichsspektrum ohne Hexen

	+41,7	81	12,2	+34,7	83	4,5	+24,5	(105)	1,6
--	-------	----	------	-------	----	-----	-------	-------	-----

Spektrum mit Hexen

1	+42,1	81	5,8	+34,6	88	3,0	-		0
24	+41,9	80	9,5	+34,7	86	4,8	-		0
43	+41,6	80	4,6	+34,5	84	2,9	-		0
55	+41,6	81	2,2	+34,5	-	1	-		0
66	+41,8	81	4,8	+35,0	-	2,0	-		0
168	+41,6	-	2,1				-		0

a) und b) siehe vorige Tabelle.

VERSUCH 83: Hydroborierung von 1-Hexen mit $\text{NaBH}_4/\text{AlCl}_3$ (1:1)

Auf 177 mg NaBH_4 (4,68 mmol) und 625 mg AlCl_3 (4,68 mmol) in 10 ml DG wurden 1,172 g 1-Hexen (13,93 mmol) aufkondensiert. Nach Auftauen wurde von der klaren Lösung ein ^{27}Al -KMR-Spektrum aufgenommen: $\delta^{27}\text{Al} = -96$ ppm. Beim Erhitzen auf 60°C fiel langsam ein weißer Niederschlag aus, der sich beim Rühren über Nacht vermehrte. Er wurde als NaCl identifiziert. Während der Reaktion entwickelte Gase: 0,20 mmol H_2 ; kein B_2H_6 . (Außerdem schied sich ein schweres Öl aus Bortrihexyl ab.)

VERSUCH 84: Umsetzung von 1-Hexen mit AlCl_3 und NaBH_4 (3:1:3)

Auf 903 mg AlCl_3 (6,77 mmol) wurden bei -196°C 28,59 ml einer 0,711 M NaBH_4 -DG-Lösung (20,31 mmol) aufpipettiert und nach Auftauen und Auflösen des AlCl_3 mit insgesamt 1,709 g Hexen (20,31 mmol) in 4 Portionen versetzt. Nach 24-stündigem Rühren hatte sich ein dichter Niederschlag von NaCl abgesetzt.

Das Filtrat wurde analysiert. Es enthielt in 2,00 ml jeweils 0,40 mMol Al und 0,95 mMol Cl.

Al:Cl = 1,0:2,4 gef. $\left(\begin{array}{l} 1,0:3,0 \text{ ber.für } \text{NaCl}_3\text{AlH} \\ 1,0:2,0 \text{ ber.für } \text{NaCl}_2\text{HAL}(\text{BH}_4) \end{array} \right)$.

VERSUCH 85: Umsetzung einer gealterten Lösung von AlCl_3 und NaBH_4 (1:3) mit überschüssigem 1-Hexen

Je ein ml einer 14 Tage alten Lösung aus AlCl_3 und NaBH_4 (1:3) in DG (eingesetzte AlCl_3 -Menge 0,233 mMol/ml), in welcher das Verhältnis von NaB_2H_7 : NaBH_4 dem ^{11}B -KMR-Spektrum zufolge ungefähr 1:1 war, wurde bei 25°C mit überschüssigem Hexen versetzt. Die heftige exotherme Reaktion wurde ^{11}B -spektrographisch verfolgt (vergl. ähnliche Reaktion Abb. XXXII):

Ohne Hexen: $\delta^{11}\text{B} = +24,9 \text{ ppm}$ (109 Hz) (Quartett des NaB_2H_7)
 $+42,3 \text{ ppm}$ (80 Hz) (Quintett des NaBH_4).

Mit Hexen
 (nach 5 Min.): $\delta^{11}\text{B} = +42,3 \text{ ppm}$ (78 Hz) (Quintett des NaBH_4 ,
 stark gewachsen)
 -86 ppm (breites, unaufgel. Signal des BR_3).

VERSUCH 86: Reaktion von NaB_2H_7 in DG mit 1-Hexen

Je 1 ml einer frisch hergestellten 0,711 M NaB_2H_7 -Lösung in DG wurde mit verschiedenen Mengen 1-Hexen (1,00 ml $\approx$ 8,00 mMol) versetzt und 2 Minuten nach dem gründlichen Vermischen der Komponenten ^{11}B -KMR-spektrographisch bei 25°C beobachtet. Alle Umsetzungen erfolgten unter erheblicher Erwärmung der Reaktionslösung!

1. Ohne Hexen: $\delta^{11}\text{B} = +24,9 \text{ ppm}$ (102 Hz) (mäßig aufgel. Quartett).
2. Mit 0,1 mMol Hexen: $\delta^{11}\text{B} = +24,5 \text{ ppm}$ (100 Hz) (Quartett deutlich kleiner geworden)
3. Mit 0,35 mMol Hexen: $\delta^{11}\text{B} = +24,3 \text{ ppm}$ (105 Hz) (Quartett weiter gesunken)
 $+40,5 \text{ ppm}$ (breites, unaufgel. Signal; 10% der Ges. Fläche)
 -87 ppm (breit, schwach angedeut.).
4. Mit 0,72 mMol Hexen: $\delta^{11}\text{B} = +24,3 \text{ ppm}$ (105 Hz) (sehr kleines Quartett)
 $+41,5 \text{ ppm}$ (82 Hz) (großes, gut aufgel. Quintett)
 $-86,6 \text{ ppm}$ (großes, breites Sign.).

5. Mit 1,00 mMol Hexen: $\delta^{11}\text{B} = +41,5 \text{ ppm}$ (80 Hz) (sehr gut aufgel., großes Quintett)
 -87 ppm (Signal wie unter 4.).

Mit abnehmender Quartettfläche wird das Quintett bei $+41,5 \text{ ppm}$ besser aufgelöst (vergl. Abb. XXXII).

VERSUCH 87: Umsetzung einer 1:1-Mischung aus AlCl_3 und NaBH_2H_7 in DG mit Hexen

Die Reaktionslösung aus Versuch 53 (1. Ansatz) wurde mit überschüssigem 1-Hexen vermischt, die eintretende Umsetzung ^{11}B -KMR-spektrographisch verfolgt (vergl. Abb. XXX, Seite 116).

Frische Lösung ohne Hexen:

$\delta^{11}\text{B} = +21,8 \text{ ppm}$ (breites Sign. mit andeuteter Quartettstruktur; 48% der Gesamtspektrumsfläche)
 $+35,0 \text{ ppm}$ (85 Hz) (Quintett; 48% der Ges. fläche)
 $+40,5 \text{ ppm}$ (81 Hz) (Quintett; 4% der " ").

Mit Hexen nach 1 Minute:

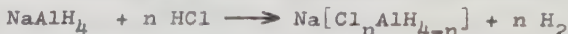
$\delta^{11}\text{B} = +35,0 \text{ ppm}$ (85 Hz) (Quintett; 53% der Ges. fläche)
 $+41,1 \text{ ppm}$ (schlecht aufgel. Quintett; 42% der Ges. fläche)
 $+29,5 \text{ ppm}$ (30 Hz) (kleines Signal mit Multipl. struk-
 tur; 5% der Gesamtspektr. fläche)
 -86 ppm (sehr breites Signal; Fläche nicht bestimm-
 bar, daher in Spektrumsfläche nicht einbe-
 zogen).

Später wuchs die Auflösung des Hochfeldquintetts auf einen maximalen Wert, nachdem das Quintett bei 35 ppm nicht mehr zu erkennen war (nach ungefähr 6 Stunden). Gleichzeitig wurde es zu höherem Feld verschoben (von $40,5 \rightarrow 42,0 \text{ ppm}$). Nach 6 Tagen bei Raumtemperatur war die Intensität aller Signale sehr klein geworden. Nur wenig Niederschlag hatte sich im Gemisch mit einem schweren Öl (BR_3) abgesetzt.

VERSUCH 88: 1. Umsetzung von NaAlH_4 mit HCl in DG

2. Hydroborierungsaktivität der Lösungen nach 1. in Gegenwart von NaBH_4

Zu 1.) Je 10 ml einer $0,168 \text{ M}$ NaAlH_4 -Lösung in DG wurden bei Raumtemperatur mit verschiedenen Mengen HCl -Gases unter 2-stündigem Rühren umgesetzt. Der nach



entwickelte Wasserstoff wurde volumetrisch gemessen und der Gehalt der Lösungen an Al^{3+} , Cl^- und H^- nach Zugabe von je 5 ml

weiterem Diglym bestimmt. Bei den Umsetzungen mit $n=1;2;3$ traten schon nach kurzer Zeit Trübungen auf.

Ansätze und Analysen: (Niederschlag jeweils abgetrennt)

Molverhältn. $\text{NaAlH}_4:\text{HCl}$	Menge in mMol eingesetzt			gebild. H_2	5ml analysierte DG-Lsg. enthält in mMol:		
	NaAlH_4	HCl-Gas			Al	Cl	H^-
1:1	1,68	1,68	1,65		0,42	0,21	1,05
1:2	1,68	3,36	3,32		0,55	1,04	1,12
1:3	1,68	5,04	4,90		0,52	1,55	0,34
1:4	1,68	6,72	6,60		0,53	2,10	0,00

Auswertung und ^{27}Al -KMR-Spektren der Lösungen:

Mol- verhältn. $\text{NaAlH}_4:\text{HCl}$	Konzentration (M/l) in DG von:			Molverhältn. Al:Cl: H^-	^{27}Al -KMR-Spektren der Lösungen $\delta^{27}\text{Al}/\text{ppm}$
	Al	Cl	H^-		
1:0	0,17	0,00	0,70	1,0:0,0:4,1	-90 (180 Hz) Quintett
1:1	0,08	0,04	0,21	1,0:0,5:2,5	-144 [- (1)] breit
1:2	0,11	0,21	0,22	1,0:1,9:2,0	-120 [-117 (2)] breit
1:3	0,10	0,31	0,07	1,0:3,0:0,65	-98 [-96 (3)] breit
1:4	0,11	0,42	0,00	1,0:4,0:0,0	-107 schmal

Erläuterung: In den eckigen Klammern der rechten Spalte sind $\delta^{27}\text{Al}$ -Werte von DG-Lösungen angegeben, welche nach (1) bis (3) hergestellt wurden (s.u.). Sie sollten jeweils die gleichen Al-Spezies enthalten, deren Analysen in der gleichen Tabellenreihe beschrieben werden.

- (1) Gemäß $\text{AlCl}_3 + 3 \text{NaBH}_4 + 9 \text{Olefin} \rightarrow \text{NaAlH}_2\text{Cl}_2 + 3 \text{BR}_3 + 2 \text{NaCl}$ wurde eine entsprechende Mischung 12 Stunden bei Raumtemperatur in DG gerührt (z.B. Versuch 82). Nach Ausfällung eines dichten Niederschlages und Abscheidung des schweren BR_3 -Öls war die Konzentration an Al-haltigen Verbindungen in Lösung zur Aufnahme eines ^{27}Al -KMR-Spektrums zu gering.
- (2) Umsetzung wie in (1), jedoch mit folgender Stöchiometrie:
 $\text{AlCl}_3 + 2 \text{NaBH}_4 + 6 \text{Olefin} \rightarrow \text{NaAlH}_2\text{Cl}_2 + 2 \text{BR}_3 + 1 \text{NaCl}$.
Das ^{27}Al -KMR-Spektrum des klaren Überstandes lieferte ein Signal bei -117 ppm.

- (3) Umsetzung wie (1), aber nach folgender Reaktionsgleichung:
 $\text{AlCl}_3 + \text{NaBH}_4 + 3 \text{ Olefin} \rightarrow \text{NaAlHCl}_2 + \text{BR}_2$.
 Die klare Lösung ergab ein ^{27}Al -KMR-Signal bei -96 ppm.
 Bei einer Analyse der Lösung fanden wir ein Al:Cl-Verhältnis von 1,0:2,5.

Je eine Probe der aus NaAlH_4 und HCl dargestellten Lösungen* wurde 20 Minuten auf 100°C erhitzt. Die dabei anfallenden Niederschläge wurden qualitativ auf Al und Cl untersucht:

Lösungen, dargestellt aus NaAlH_4 : HCl = 1:n	Niederschlag enthält qualitativ	Abschätzung der an- fallenden Niederschlagsmenge
1:0	- - -	kein Niederschlag
1:1	Al Cl H^-	NaCl neben AlH_3
1:2	- Cl -	NaCl , weniger als b. 1:1
1:3	- Cl -	NaCl , wie bei 1:2
1:4	- Cl -	NaCl , nur sehr wenig

^{27}Al -KMR-Spektren der Lösungen vor Erhitzen:

NaAlH_4 : $\delta^{27}\text{Al} = -90 \text{ ppm}$ (181 Hz) (breites, schlecht aufgel. Quintett).

zusätzl. IR: $1674/\text{cm}$ st. (breit, symmetrisch).

$\text{NaAlH}_4 + 1\text{HCl}$:

$\delta^{27}\text{Al} = -144 \text{ ppm}$ (vermutet; Signal sehr breit und klein).

$\text{NaAlH}_4 + 2\text{HCl}$:

$\delta^{27}\text{Al} = -120 \text{ ppm}$ (Signal wegen großer Breite schlecht zu vermessen).

$\text{NaAlH}_4 + 3\text{HCl}$:

$\delta^{27}\text{Al} = -98 \text{ ppm}$ (breites Signal).

$\text{NaAlH}_4 + 4\text{HCl}$:

$\delta^{27}\text{Al} = -107 \text{ ppm}$ (Signalform unsymm.?).

* Um die bei Darstellung der Lösungen auftretenden Trübungen möglichst gering zu halten, haben wir diesmal bei 0°C nur 1/2 Stunde unter heftigem Rühren HCl mit dem NaAlH_4 in DG zur Reaktion gebracht und danach die fast klaren Lösungen sofort auf 100°C erwärmt.

Zum Vergleich:

Nbut₄AlH₄-Öl (aus Benzol):

$\delta^{27}\text{Al} = -100 \text{ ppm (161 Hz)}$ (mäßig aufgel. Quintett) .
zusätzl. IR: 1650/cm und 1765/cm m. (breite Banden).

LiAlH₄ in THF:

$\delta^{27}\text{Al} = -106 \text{ ppm (breit, stumpf)}$.

Zu 2.) Umsetzung von je 2,5 ml der 2 Stunden gerührten

Mischungen aus NaAlH₄ und HCl mit NaBH₄ und Hexen:

Die Reaktionsmischungen wurden hergestellt, indem auf die eingefrorenen Lösungen die dreifache Menge NaBH₄ (0,711 M/l in DG) aufpipettiert und anschließend die neunfache Menge 1-Hexen aufkondensiert wurde. Nach Auftauen und einminütigem Vermischen der Komponenten haben wir die Lösungen sogleich ¹¹B-KMR-spektrographisch vermessen.

Zusammensetzung der Mischungen :

Molverhältnis NaAlH ₄ : nHCl	n=4	n=3	n=2	n=1	n=0
Bestandteile					
a) NaAlCl ₂ H ₄ -n/mMol..	0,27	0,26	0,28	0,21	0,42
b) NaBH ₄ (0,711M/l)/ml	1,11	1,10	1,16	0,89	1,77
c) Hexen/ml.....	0,30	0,29	0,31	0,24	0,47
$\delta^{11}\text{B}$ der Mischungen pro ppm vor Hexen - zugabe	+41,1 (Quint.) -	+41,8 (Quint.) -	+41,6 (Quint.) +25,5 (schwach)	+41,6 (Quint.) +25,5 (Quart.)	+41,8 (Quint.) +25,3 (Quart.)

Hydroborierungsgeschwindigkeit, verfolgt über die Bildungsgeschwindigkeit von BR₃ . BR₃-Menge umso größer, je mehr +Zeichen hinter seinem Symbol stehen. (Quantitative Angabe nicht möglich, weil sich die Flächen der sehr breiten Signale nur schwer vermessen lassen).

t=4 Min.	BR ₃ ⁺	BR ₃ ⁺	-	-	-
t=70 Min.	BR ₃ ⁺⁺	BR ₃ ⁺⁺	-	-	-
t=775 Min.	BR ₃ ⁺⁺⁺	BR ₃ ⁺⁺⁺	BR ₃ ⁺ ?	BR ₃ ⁺ ?	-
t=1645 Min.	BR ₃ ⁺⁺⁺⁺	BR ₃ ⁺⁺⁺⁺	BR ₃ ⁺	BR ₃ ⁺ ?	-

Die Hydroborierung verläuft demzufolge mit chlorreicheren Al-Komplexen rascher.

VERSUCH 89: Hydroborierung von 1-Hexen mit $\text{Na}[\text{Cl}_2\text{HAL}(\text{BH}_4)]$

Zur Prüfung, ob freies NaBH_4 die Hydroborierungsgeschwindigkeit beeinflusst, haben wir als Beispiel 1-Hexen mit $\text{Na}[\text{Cl}_2\text{HAL}(\text{BH}_4)]$ in DG ohne und mit NaBH_4 (Komplex : $\text{NaBH}_4 = 1,0:1,5$) hydroboriert.

Molverhältnis $\text{Na}[\text{Cl}_2\text{HAL}(\text{BH}_4)]$: NaBH_4 in DG	1,00:0,00 Komplexfläche/% der Gesamtspektrumsfläche $\delta^{11}\text{B/ppm}$	1,00:1,50 ^{a)} Austauschsign.fläche/ % der Ges.spektr.fl. $\delta^{11}\text{B/ppm}$
<u>ohne Hexen</u>	+36,9 (85 Hz) Quintett 100%	+39,7 ^{b)} breit, unaufgel. 100%
<u>mit Hexen</u>		
Molverhältnis $\text{Na}[\text{Cl}_2\text{HAL}(\text{BH}_4)]$: NaBH_4 :Hexen	1,00:0,00:3,00 Komplexfläche/% des Komplexsignals in Ab- wesenheit von Hexen $\delta^{11}\text{B/ppm}$	1,00:1,50:3,00 AT-Sign.fläche/% des AT-Signals in Abwesen- heit von Hexen $\delta^{11}\text{B/ppm}$
nach 1 Min. (25°)	+36,9 (80 Hz) Quintett 100%	+39,7 breit, unaufgel. 100%
nach 30 Min. (25°)	+36,8 (80 Hz) Quintett 100%	+39,7 breit, unaufgel. 70%
nach 30 Min. (25°) +5 Min. (100°)	+39,3 (76 Hz) Quintett 50% Niederschlag: wenig NaCl	+39,7 0% , stattdessen Quintett bei +41,8! dichte NaCl -Fällung

a) NaBH_4 im Rückstand.

b) Mischsignal aus NaBH_4 und $\text{Na}[\text{Cl}_2\text{HAL}(\text{BH}_4)]$ durch Austauschprozess (AT-Prozess).

VERSUCH 90: Hydroborierung von 1-Hexen mit $\text{AlCl}_3/\text{NaBH}_4$ (1:3)
in verschiedenen Lösungsmitteln

Alle Reaktionsmischungen wurden wie die in DG aus AlCl_3 und NaBH_4 im Molverhältnis 1:3 hergestellt (vergl. z.B. Versuch 25). Wir verwendeten jeweils gleiche Mengen der einzelnen Komponenten. Nach zweitägigem Rühren bei 25°C wurde das Ungelöste abgefrittet, von der Lösung ein ^{11}B -KMR-Spektrum aufgenommen, dann überschüssiges Hexen aufkondensiert und 2 Minuten nach Auftauen das ^{11}B -KMR-Spektrum erneut aufgenommen.

LM	^{11}B -KMR-Spektren von $\text{AlCl}_3\text{-NaBH}_4\text{-(1:3)}$ - Mischungen in verschiedenen Lösungsmitteln ohne Olefin-Zugabe! $\delta^{11}\text{B/ppm}; (J_{\text{BH}}/\text{Hz})$; Flächenanteile der einzelnen Signale in % der Gesamtspek- trumsfläche.			Olefin-Zugabe Veränderung im Spektr. nach 2 Min.: + keine Verän- derung: - (b)
	NaBH_4 -Quint. (a)	$\text{Na}[\text{Cl}_3\text{AlBH}_4]$ - Quintett (a)	NaB_2H_7 -Quart. oder andere	
DG	+41,7(81) 67%	+34,7(83) 25%	+24,5(105) 8%	+
MG	+39,6(82) 36%	+35,2(84) 54%	+25,5(104) 10%	+
OÄt ₂	- - -	+36,4(?) 95%	- - -	-
THF	- - -	+35,0(83) 95%	+0,5(62) 5%	+
Benzol		+35,9(86) 95%	- - -	-

- (a) Statt NaBH_4 wurde in Benzol Nbut_4BH_4 verwendet.
 (b) Tritt eine Veränderung im Spektrum durch Olefinzugabe auf, so verschwindet in dieser kurzen Zeit zunächst das NaB_2H_7 -Quartett. In THF verschwindet das $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ -Quartett, in diesem Lösungsmittel scheint allerdings der Komplex selbst aktiver zu sein, da er auch zu Beginn der Reaktion schon ein kleineres Resonanzsignal erzeugte.

VERSUCH 91: Hydroborierung mit $\text{AlCl}_3/\text{MBH}_4$ ($\text{M}=\text{Li}; \text{Na}; \text{Nbut}_4$) in DG

Die Lösungen aus AlCl_3 und LiBH_4 (1:3), AlCl_3 und NaBH_4 (1:3) und AlCl_3 und Nbut_4BH_4 (1:3) wurden in gleicher Weise wie in Versuch 90 angesetzt und behandelt.

M	^{11}B -KMR-Spektren von $\text{AlCl}_3\text{-MBH}_4\text{-(1:3)}$ - Mischungen bei Verwendung verschiedener Kationen M^+ ohne Olefinzugabe! $\delta^{11}\text{B/ppm}; (J_{\text{BH}}/\text{Hz})$; Flächenanteile der einzelnen Signale in % der Gesamtspek- trumsfläche.			Olefin-Zugabe Veränderung im Spektr. nach 2 Min.: + keine Veränderung: - (a)
	MBH_4 -Quint.	$\text{M}[\text{Cl}_3\text{AlBH}_4]$ - Quintett	MB_2H_7 -Quart.	
Li	+39,7(80) 54%	+35,0(85) 24%	+24,6(96) 22%	+
Na	+41,7(81) 67%	+34,7(83) 25%	+24,5(105) 8%	+
Nbut ₄	+38,2(85) 14%	+35,0(85) 27%	+24 (-) ~25%	+

(a) Siehe (b) in der Tabelle oben auf dieser Seite.

VERSUCH 92: Hydroborierung mit $\text{MCl}_3/\text{NaBH}_4$ ($\text{M}=\text{B};\text{Al};\text{Ga}$) in DG

Die Reaktionsgemische wurden nach Versuch 90 hergestellt und weiterbehandelt.

M	$\delta^{11}\text{B}$ -KMR-Spektren von $\text{MCl}_3\text{-NaBH}_4$ -(1:3)- Mischungen in DG bei Verwendung verschiedener M ohne Olefinzugabe! $\delta^{11}\text{B}/\text{ppm}; (J_{\text{BH}}/\text{Hz});$ Flächenanteile der einzelnen Signale in % der Gesamtspektrumsfläche.			Olefin-Zugabe Veränderung im Spektr. nach 2 Min.: + keine Veränderung: - (a)
	NaBH_4 -Quint.	$\text{Na}[\text{Cl}_3\text{MBH}_4]$ -Quintett	NaB_2H_7 -Quart.	
B	alles BCl_3 wird für die Bildung von BH_3 verbraucht, das die Lösung z.T. als Diboran verlässt.			+
Al	+41,7(81) 67%	+34,7(83) 25%	+24,5(105) 8%	+
Ga(b)	-	+36,8(76) 36%	+25,2(90) 64%	+

- (a) In den beiden unteren Reihen verschwindet das Signal um ± 25 ppm rasch. Im Falle $\text{M}=\text{B}$ verschwindet stattdessen das in DG nur schwach sichtbare $\text{BH}_3\cdot\text{DG}$ -Signal vergleichbar rasch.
- (b) Mit kleiner werdendem Diboranatsignal erfährt das Komplexsignal bessere Auflösung.

VERSUCH 93: Umsetzung von NaHBbut_3 mit Hexen

Eine an NaHBbut_3 gesättigte Lösung von DG wurde nach Umsetzung mit überschüssigem Hexen ^{11}B -KMR-spektrographisch vermessen:

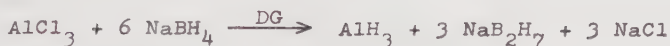
in DG ohne Hexen: $\delta^{11}\text{B} = +14,2$ ppm (68,3Hz) (Dublett)
 in DG mit Hexen: $\delta^{11}\text{B} = +14,2$ ppm " "
 (nach einem Monat unverändert).

VERSUCH 94: Umsetzung von $\text{NaBH}_4/\text{Bbut}_3$ mit Hexen

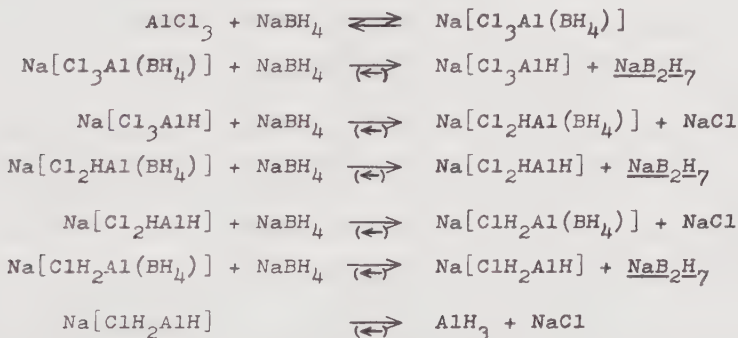
Auf die Lösung aus Versuch 58 wurde Hexen im Überschuß aufpipettiert und die Veränderung im ^{11}B -KMR-Spektrum verfolgt. Nach 5 Min. war das Signal bei -31 ppm verschwunden, dafür das NaBH_4 -Quintett gewachsen. Bei -85 ppm erschien ein breites BR_3 -Signal. Danach traten keine weiteren Veränderungen mehr ein.

D. ZUSAMMENFASSUNG

1. Das System $\text{AlCl}_3/\text{NaBH}_4$ (1:6) in Diglym wandelt sich langsam nach



um. Zwischenstufen:



Dabei greift BH_4^- ein boranathaltiges Komplextteilchen bevorzugt an dessen Boranatligen, ein boranatfreies Teilchen nur zentral an. Das sich im Zuge des Reaktionsgeschehens sammelnde NaB_2H_7 reagiert sehr langsam unter Bildung von NaB_3H_8 ab:

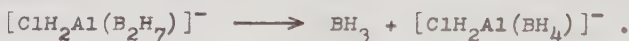


2. Über die Erfahrung, daß AlCl_3 mit NaBH_4 in Diglym anfangs nur den Komplex $\text{Na}[\text{Cl}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]$ bildet, gelang die Synthese sämtlicher, meist neuer $\text{M}[\text{Cl}_m\text{H}_n\text{Al}(\text{BH}_4)_p]$ -Komplexe ($m+n+p=4$; m, n, p beliebig 0 bis 4) für $\text{M}=\text{Na}$ aus Diglym, für $\text{M}=\text{Nbut}_4$ aus Benzol. Von diesen liegt nur $\text{Na}[\text{Cl}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]$ merklich in die Ausgangskomponenten dissoziiert vor; seine Komplexbildungskonstante wurde zu $K_B = 0,89 \text{ l/M}$ bestimmt, die des entsprechenden Li-Salzes zu $K_B = 1,33 \text{ l/M}$ (25°). Ferner wurden sämtliche Verbindungen $\text{AlCl}_{m,n}(\text{BH}_4)_p$ als Diglym-Addukte isoliert ($m+n+p=3$; m, n, p beliebig 0 bis 3).

Die Chlor- oder zusätzlich Boranat-haltigen Boranatoaluminat zerfallen in Diglym langsam unter Diboranat-Bildung.

3. Aus den IR-, ^{11}B -KMR- und ^{27}Al -KMR-Spektren der Al-Komplexe nach 2. konnte ein "Dualismus" des kovalent gebundenen Boranat-Liganden abgeleitet werden. In jedem Falle darf man diesen als Hydrid-Liganden, der zusätzlich an eine BH_3 -Gruppe gebunden ist, ansehen. Sind stark elektronenanziehende Liganden, wie z.B. Chlor, zusammen mit der Boranatgruppe an das Zentralatom gebunden, so verhält sich diese Hydrid-analog und wird dann leicht in H^- und BH_3 gespalten. Ist das Zentralteilchen wie z.B. im Hydrid-reichen Aluminatkomplex elektronisch besser abgeschirmt, so nimmt der kovalente Bindungsanteil der BH_4 -Gruppe ihm gegenüber ab, ihre Eigenschaften nähern sich mehr denen eines Halogenides und die BH_3 -Abspaltung ist erschwert.

4. $[\text{AlCl}_{3-n}\text{H}_n(\text{B}_2\text{H}_7)]^-$ -Komplexe sind nicht beständig. Sie zerfallen in Abwesenheit polarer Lösungsmittel unter BH_3 -Entwicklung in die entsprechenden $[\text{Cl}_{3-n}\text{H}_n\text{Al}(\text{BH}_4)]^-$ -Komplexe. In Diglym bildet nur die Säure $[\text{Cl}_3\text{Al}(\text{DG})]^-$ ein vergleichsweise beständiges $[\text{DG} \cdot \text{AlCl}_3 \cdot (\text{B}_2\text{H}_7)]^-$. Zwischen $[\text{AlCl}_2\text{H} \cdot \text{DG}]^-$ und B_2H_7^- findet keine meßbare Wechselwirkung statt. Die AlClH_2 - und AlH_3 -Addukte mit Diglym sind schwach. Während AlH_3 und $\text{AlH}_3 \cdot \text{DG}$ nicht acid genug sind, um eine Reaktion mit NaB_2H_7 einzugehen, addiert $\text{AlClH}_2 \cdot \text{DG}$ B_2H_7^- unter Abspaltung von Diglym; rasche Folgereaktion:

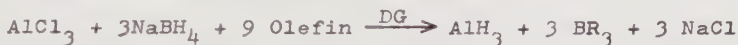


5. Im System $\text{AlCl}_{3-n}\text{H}_n/\text{NaB}_2\text{H}_7$ in Diglym findet im Vergleich zur Alan-freien Lösung eine z.T. stark beschleunigte NaB_3H_8 -Bildung statt. So entsteht mit überschüssigem AlCl_3 unter geeigneten Bedingungen Triboranat schon innerhalb von 2 Stunden vollständig. Die dabei ablaufende Reaktion kann über den Angriff eines ionischen Diboranateilchens auf den Komplex $[\text{DG} \cdot \text{AlCl}_3 \cdot (\text{B}_2\text{H}_7)]^-$ unter Bildung von $[\text{Cl}_3\text{Al}(\text{BH}_4)]^-$ und $\text{B}_3\text{H}_{10}^-$ gedeutet werden. $\text{B}_3\text{H}_{10}^-$ zerfällt unter Abspaltung von H_2 (wahrscheinlich unter Mitwirkung des Äthers) in B_3H_8^- . Freies Diboran fördert die Reaktion nicht wesentlich.

6. Die mit dem Olefin reagierende Spezies bei der Hydroborierung mit dem System $\text{AlCl}_3/\text{NaBH}_4/\text{DG}$ ist NaB_2H_7 :



Bei der insgesamt ablaufenden Umsetzung



findet der gleiche Umwandlungsprozess von AlCl_3 in AlH_3 statt, der schon unter Punkt 1. besprochen wurde, nur daß hier das gebildete Diboranat rasch mit dem Olefin abreagiert. Daher bleibt die Triboranatbildung ganz aus und werden nur insgesamt 3 NaBH_4 benötigt.

Es konnte ausgeschlossen werden, daß Addukte wie $\text{R}_3\text{B} \cdot \text{BH}_4^-$ an der Hydroborierung teilnehmen, da sie entweder nicht synthetisierbar waren oder wie im Falle des $(\text{CH}_3)_3\text{B} \cdot \text{BH}_4^-$ keine der B_2H_7^- -Spezies vergleichbare Aktivität besitzen.

Die Hydroborierung mit B_2H_6 in Abwesenheit polarer Lösungsmittel erfolgt nur langsam. Durch eine geeignete Base wie THF oder BH_4^- (oder DG) kann Diboran gespalten und zum Angriff auf das Olefin befähigt werden. Mit Diboranat kann daher auch in Abwesenheit polarer Lösungsmittel hydroboriert werden.

Andere Systeme, z.B. $\text{BCl}_3/\text{NaBH}_4$ oder $\text{GaCl}_3/\text{NaBH}_4$ hydroborieren ebenfalls über die Zwischenstufe $\text{BH}_3 \cdot \text{BH}_4^-$ oder je nach Basizität des verwendeten Äthers z.T. auch über $\text{BH}_3 \cdot \text{OR}_2$.

7. Über die Anwendung des unter 1. aufgeführten Abbauprozesses von AlCl_3 unter Mitwirkung der Base BH_4^- lassen sich andere Reaktionsabläufe deuten. Als Beispiele seien aufgeführt:

Die Reaktion von NaCl und $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ in Diglym zu Diboranat; die Schlesinger-Reaktion oder die Zersetzung von NaBH_4 in Gegenwart von BCl_3 .

Über die Synthese von $\text{Na}[\text{Cl}_3\text{Ga}(\text{BH}_4)]$ konnte gezeigt werden, daß GaCl_3 gegenüber BH_4^- eine stärkere Säure ist als AlCl_3 .

E. SCHLUSSWORT

Oft sprach dann Bötzel¹¹⁹⁾ mit Behagen:
"Herr Schimmelwirt! Ich kann wohl sagen:



Wär nicht die rechte Bildung da,
Wo wären wir? Ja ja, ja ja!"

Nach diesem von Bötzel gemachten Vermerk
Schließen wir freudig das löbliche Werk.

F. LITERATURÜBERSICHT

- 1) H.C.BROWN und B.C.SUBBA RAO, J.Amer.Chem.Soc.1959,81,6423.
- 2) H.C.BROWN und B.C.SUBBA RAO, J.Amer.Chem.Soc.1956,78,2582.
- 3) J.KOLLONITSCH,P.FUCHS und V.GABOR, Nature 1954,173,125.
- 4) H.C.BROWN,E.J.MEAD und B.C.SUBBA RAO, J.Amer.Chem.Soc. 1955,77,6209.
- 5) H.C.BROWN und B.C.SUBBA RAO, J.Amer.Chem.Soc.1956,78,2585.
- 6) H.C.BROWN und B.C.SUBBA RAO, J.Amer.Chem.Soc.1959,81,6428
- 7) H.C.BROWN und E.F.KNIGHTS, J.Amer.Chem.Soc.1968,90,5280.
- 8) H.C.BROWN,"Hydroboration", W.A.Benjamin,Inc.,New York 1962.
- 9) H.C.BROWN, Accounts Chem.Research 1969,2,65.
- 10) G.M.L.CRAGG, J.Chem.Educ.1969,46,794.
- 11) H.HOPF, Chem.i.u.Zeit,1970,4,95.
- 12) H.C.BROWN und G.ZWEIFEL, J.Amer.Chem.Soc.1961,83,2549.
- 13) H.C.BROWN, J.Amer.Chem.Soc.1971,93,3400.
- 14) B.C.SUBBA RAO und G.B.THAKAR, J.Sci.Ind.Research (India) 1961,20 B,317.
- 15) S.G.SHORE und R.W.PARRY, J.Amer.Chem.Soc.1958,80,13.
- 16) H.J.SCHLESINGER,H.C.BROWN und E.K.HYDE, J.Amer.Chem.Soc. 1953,75,209.
- 17) A.B.BURG und H.J.SCHLESINGER, J.Amer.Chem.Soc.1940,62,3429.
- 18) W.E.REID,J.M.BISH und A.BRENNER, J.Elektrochem.Soc. 1957,104,27.
- 19) M.EHEMANN, Dissertation,Universität Marburg 1968.
- 20) W.M.OLSON,R.T.SANDERSON, J.Inorg.Nucl.Chem.1958,7,228.
- 21) N.DAVIES, Dissertation,Universität Sheffield 1969.
- 22) H.NÖTH, Angew.Chem.1961,73,371.
- 23) U.NEUMEIER, Dissertation,Universität München 1958.
- 24) D.T.HURD, J.Amer.Chem.Soc.1948,70,2053.
- 25) F.G.A.STONE und W.A.G.GRAHAM, Chem.&Industry 1955,S.1181.
- 26) A.T.WHATLEY und R.N.PEASE, J.Amer.Chem.Soc.1954,76,835
- 27) F.G.A.STONE und H.J.EMELEUS, J.Chem.Soc.1950,S.2755.
- 28) R.S.BROKAW,E.J.BADIN und R.N.PEASE, J.Amer.Chem.Soc. 1950,72,1793.
- 29) R.S.BROKAW und R.N.PEASE, J.Amer.Chem.Soc.1950,72, 3237 und 5263.
- 30) C.A. 71: 81464 v.
- 31) G.SCHMIDT-SUDHOFF,Diplomarbeit,Universität Marburg 1970.

- 32) M.EHEMANN, H.NÖTH, N.DAVIES und M.G.H.WALLBRIDGE,
Chem.Comm.1968, S.862.
- 33) J.K.RUFF, Inorg.Chem. 1963, 2, 515.
- 34) K.MÖDRITZER, Dissertation, Universität München 1955.
- 35) N.N.MAL'TSEVA, N.S.KEDROVA und E.T.MAKHOVA, Zh.Neorg.Khim.
- 36) G.N.SCHRAUZER, Dissertation, Universität München.
- 37) S.CESCA, W.MARCONI und M.L.SANTOSIANI, Chim.Ind.(Milan)
1969, 51, 1226.
- 38) E.FLUCK, "Die Kernmagnetische Resonanz und ihre Anwendung
in der anorganischen Chemie", Springer-Verlag, Berlin 1963.
- 39) D.F.GAINES und R.SCHAEFFER, J.Amer.Chem.Soc.1964, 86, 1505.
- 40) C.W.HEITSCH, Inorg.Chem.1965, 4, 1019.
- 41) J.N.SHOOLERY, Discuss.Faraday Soc.1955, 19, 215.
- 42) J.G.VERKADE, R.W.KING und C.W.HEITSCH, Inorg.Chem.1964, 2,
884.
- 43) H.NÖTH und H.VAHRENKAMP, Chem.Ber.1966, 99, 1049.
- 44) C.D.GOOD und D.M.RITTER, J.Amer.Chem.Soc.1962, 84, 1162.
- 45) D.F.GAINES, Inorg.Chem.1963, 2, 523.
- 46) R.SCHAEFFER, "Progress in Boron Chemistry 1", Pergamon
Press Oxford, 1964.
- 47) M.EHEMANN, H.NÖTH und G.SCHIMDT-SUDHOFF, Z.anorg.allg.
Chem.1972, 394, 33.
- 48) R.A.OGG und J.D.RAY, Discuss.Faraday Soc.1955, 19, 239.
- 49) R.E.WILLIAMS, J.Inorg.Nucl.Chem.1961, 20, 198.
- 50) N.A.BAILEY, P.H.BIRD, M.G.H.WALLBRIDGE und N.DAVIES, J.Inorg.
Nucl.Chem.1970, S.3116.
- 51) B.J.DUKE, O.W.HOWARTH und J.G.KENWORTHY, Nature 1964, 202, 81.
- 52) H.C.BROWN, P.F.STEHLE und P.A.TIERNEY, J.Amer.Chem.Soc.
1957, 79, 2020.
- 53) Y.MATSUI und R.C.TAYLOR, J.Amer.Chem.Soc.1968, 90, 1363.
- 54) E.MERCK-AG-Darmstadt, "Komplexometrische Bestimmungsme-
thoden mit Titriplex(III)".
- 55) H.LUX, "Praktikum der quantitativen anorganischen Analyse"
J.F.Bergmann-Verlag, München 1963.
- 56) R.EHRLICH, A.R.YOUNG II und D.D.PERRY, Inorg.Chem.195
- 57) M.LANG, Diplomarbeit, Universität München 1971.
- 58) C.A.70: 61728 k.

- 59) N.M.ALPA TOVA, T.M.DYMOVA, YU.M.KESSLER und O.R.OSIPOW, Russ.Chem.Rev. 1968, 37(2), 99.
- 60) YU.M.KESSLER, N.M.ALPA TOVA und O.R.OSIPOW, Russ.Chem.Rev. 1964, 33, 119.
- 61) HIROKI HARAGUCHI und SHIZUO FUJIWARA, J.Phys.Chem. 1969, 73, 3470.
- 62) E.WIBERG, K.MÖDRITZER und R.USON, Rev.Acad.Clenc.Exact.Fis. Quim.Nat.Zaragosa 1954, 2(1), 91.
- 63) E.C.ASHBY und J.PRATHER, J.Amer.Chem.Soc. 1966, 88, 729.
- 64) D.E.H.JONES, J.L.WOOD, J.Chem.Soc.(A) 1971, S.3132.
- 65) M.EHEMANN, N.DAVIES und H.NÖTH, Z.anorg.allg.Chem. 1972, 389, 235.
- 66) H.NÖTH und E.WIBERG, Fortschr.chem.Forsch. 1967, 8, 321.
- 67) T.A.FORD, G.H.KALB, A.L.McCLELLAND und E.L.MUETTERTIES, Inorg.Chem. 1964, 2, 1032.
- 68) T.HANSLIK, J.PLESEK und S.HERMANEK, Collect.Czech.Chem. Comm. 1966, 21, 4215.
- 69) HIROSHI KATO, KAICHIRO YAMAGUCHI, TEIJIRO YONEZAWA und KENICHI FUKUI, Bull.Chem.Soc.Jap. 1965, 38, 2146.
- 70) C.A.64: 10738
- 71) E.WIBERG und M.SCHMIDT, Z.Naturforschung 1951, 6b, 458.
- 72) D.L.SCHMIDT und E.E.FLAGG, I org.Chem. 1967, 6, 1262.
- 73) W.MARCONI, A.MAZZEL, S.CUCINELLA und M.GRECO, Ann.Chim. (Rome), 1965, 55, 897.
- 74) H.J.SCHLESINGER, R.T.SANDERSON und A.B.BURG, J.AMER.CHEM. Soc. 1940, 61, 536.
- 75) A.E.FINHOLT, A.C.BOND jr. und H.J.SCHLESINGER, J.Amer. Chem.Soc. 1947, 69, 1199.
- 76) S.G.SHORE und R.W.PARRY, J.Amer.Chem.Soc. 1958, 80, 12.
- 77) A.E.FINHOLT, A.C.BOND jr. und H.J.SCHLESINGER, J.Amer. Chem.Soc. 1956, 78, 3613.
- 78) U.NEUMEIER, Dissertation, Universität München 1958 (= Lit.Zit.23).
- 79) H.SUCHY, Dissertation, Universität München 1966.
- 80) H.NÖTH und H.SUCHY, J.organomet.Chem. 1966, 5, 197.
- 81) G.R.EATON und W.N.LIPSCOMB, "NMR-Studies of Boron Hydrides und related Compounds", W.A.Benjamin, Inc. New York, 1969.

- 82) D.J.PASTO und P.W.WOJTKOWSKI, J.organomet.Chem.1972, 34,251.
- 83) D.J.PASTO,B.LEPESKA und T.-C.CHANG, J.Amer.Chem.Soc. 1972,94,6083.
- 84) D.J.PASTO,V.BALASUBRAMANIYAN und P.W.WOJTKOWSKI, Inorg.Chem.1969,8,594.
- 85) H.C.BROWN und R.L.SHARP, J.Amer.Chem.Soc.1966,88,5851.
- 86) H.C.BROWN und A.W.MOERIKOFER,J.Amer.Chem.Soc.1963,85,2063.
- 87) G.ZWEIFEL, J.organomet.Chem.1967,9,215.
- 88) H.C.BROWN und M.V.BHATT, J.Amer.Chem.Soc.1966,88,1433.
- 89) H.C.BROWN,N.R.AYYANGER und G.ZWEIFEL, J.Amer.Chem.Soc. 1964,86,1071.
- 90) H.C.BROWN und G.ZWEIFEL, J.Amer.Chem.Soc.1966,88,1433.
- 91) A.E.POPE,H.A.SKINNER, J.Chem.Soc.(London)1963,S.3704.
- 92) D.J.PASTO und F.M.KLEIN, J.Org.Chem.1968,33,1468.
- 93) T.J.MARKS und L.A.SHIMP, J.Amer.Chem.Soc.1972,94,1542.
- 94) N.A.BAILEY,P.H.BIRD,M.G.H.WALLBRIDGE und N.DAVIES, J.Inorg.Nucl.Chem.1970,32,3116.
- 95) R.T.SANDERSON, J.Chem.Educat.1952,29,539.
- 96) R.T.SANDERSON, J.Chem.Educat.1954,31,2.
- 97) R.T.SANDERSON, J.Chem.Educat.1954,31,238.
- 98) R.T.SANDERSON, J.Amer.Chem.Soc.1952,74,272.
- 99) T.VLADIMIROFF und E.R.MALINOWSKI, J.Chem.Phys.1967,46,1830.
- 100) E.R.MALINOWSKI, J.Amer.Chem.Soc.1969,91,4701.
- 101) B.F.SPIELVOGEL und J.M.PURSER, J.Amer.Chem.Soc.1971, 93,4418.
- 102) J.R.ELLIOT ,W.L.ROTH,G.F.ROEDEL und E.M.BOLDEBUCK, J.Amer.Chem.Soc.1952,74,5211.
- 103) A.L.VAN GEET J.Amer.Chem.Soc.1972,94,5583.
- 104) D.F.GAINES,R.SCHAEFFER und F.TEBBE, Inorg.Chem.1963,2(3), 526.
- 105) V.S.BOGDANOV,P.M.ARONOVICH,A.D.NAUMOV und B.M.MIKHAILOV, J.General Chem.USSR 1971,41(2),1069.
- 106) E.C.ASHBY und W.E.FOSTER, J.Amer.Chem.Soc. 1966,88,3248.
- 107) S.CUCINELLA,A.MAZZEL und W.MARCONI, Reviews 1970,S.51.
- 108) J.KOLLONITSCH, J.Amer.Chem.Soc.1961,83,1515.
- 109) HIROKI HARAGUCHI und SHIZUO FUJIWARA, J.Phys.Chem.1969, 73,3468.

- 110) R.M.ADAMS, "Boron, Metallo-Boron Compounds and Boranes", Interscience Publishers, New York, 1964.
- 111) H.NÖTH und E.WIBERG, Fortschr.chem.Forsch.1967,8,321.
- 112) H.C.BROWN und P.A.TIERNEY, J.Amer.Chem.Soc.1958,80,1552.
- 113) F.B.BAKER, R.B.ELLIS und W.S.WILCOX, J.Inorg.Nucl.Chem. 1961,23,41.
- 114) D.PHILLIPS, H.C.MILLER und E.L.MUETTERTIES, J.Amer.Chem. Soc.1959,81,4496.
- 115) E.GUT, Dissertation, Universität München, 1972.
- 116) F.A.COTTON und G.WILKINSON, "Anorganische Chemie", Verlag Chemie, Weinheim, 1967.
- 117) J.BERGMEYER, Bericht zum Anorganisch-chemischen Praktikum für Fortgeschrittene, Universität München, 1972.
- 118) C.A.56: P2590c.
- 119) LEHRER BÖTEL aus "Das goldene Wilhelm-Busch-Album", Fackel-träger-Verlag Hannover, 1972.

LEBENS LAUF

Am 18.2.1943 wurde ich als viertes Kind des Berggewerbeoberlehrers und Diplom-, Sport- und Turnlehrers Adolf Schmidt-Sudhoff und dessen Ehefrau Herta in Castrop-Rauxel geboren. Von 1949 bis 1953 besuchte ich die Volksschule und anschließend das Gymnasium in Castrop-Rauxel. Dort legte ich im Frühjahr 1962 meine Reifeprüfung ab.

Zum Wintersemester 1962 schrieb ich mich in die Naturwissenschaftliche Fakultät der Universität Münster ein. Ab Wintersemester 1963/64 studierte ich an der Universität Marburg Chemie. Dort legte ich im Mai 1966 mein Vordiplom und im April 1969 meine mündliche Diplomchemiker-Hauptprüfung ab.

Meine Diplom- und Doktorarbeit führte ich unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Heinrich Nöth zuerst in Marburg, dann an der Universität München bis November 1972 durch. Seit November 1970 bin ich mit der Verwaltung einer wissenschaftlichen Assistentenstelle betraut.

